

Sinteza i strukturna karakterizacija klorometalatnih(II) soli propan-1,2-diamina

Baričević, Dorja

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:076049>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-05**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Dorja Baričević

**Sinteza i strukturna karakterizacija
klorometalatnih(II) soli propan-1,2-diamina**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2024.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Dorja Baričević

Sinteza i strukturna karakterizacija klorometalnih(II) soli propan-1,2-diamina

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre kemije

Zagreb, 2024.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Mirte Rubčić i komentorstvom dr. sc. Edija Topića.

Istraživanje je provedeno u okviru projekta HRZZ IP-2022-10-6321 "Evolucija složenih magnetskih i polarnih uređenja iz jednostavnih 2D podstruktura u slojevitim hibridnim organsko-anorganskim halogenometalima".

Zahvale

Mojoj mentorici prof. dr. sc. Mirti Rubčić i komentoru dr. sc. Ediju Topiću na svim savjetima i pomoći kroz cjelokupno trajanje izrade ovoga rada.

Mojoj partnerici Luciji T., hvala ti što si bila uz mene svaki dan tijekom protekle dvije godine i omogućila mi da postignem sve što jesam, bez tebe ništa od ovoga ne bi bilo moguće

Mojoj najboljoj prijateljici Luciji H., koja je svako predavanje i svaki ispit učinila lakšim i ljepšim. Hvala ti što si uvijek navijala za mene.

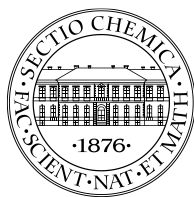
Puno hvala i mojim ostalim prijateljima, koji su bili tu godinama i koji nikada nisu odustajali od mene.

Mojim roditeljima i baki, hvala na nepokolebljivoj vjeri.

Na kraju, ali nimalo manje važno, hvala mom vjernom i voljenom psu Pablu koji je prvi slušao moja izlaganja pred laptopom, prije nego je bilo tko drugi imao priliku. Zaslužuješ najveću kost ovoga svijeta!

Sadržaj

| | |
|---|-------------|
| SAŽETAK | X |
| ABSTRACT | XII |
| § 1. UVOD | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 2 |
| 2.1.1. <i>Hibridni organsko-anorganski spojevi</i> | 2 |
| 2.1.2. <i>Hibridni organsko-anorganski halogenometalati</i> | 4 |
| 2.1.3. <i>Dvodomenzijski (2D) ili slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati</i> | 7 |
| 2.1.4. <i>1D ili lančasti i 0D ili diskretni hibridni organsko-anorganski halogenometalati</i> | 8 |
| 2.1.5. <i>Hibridni organsko-anorganski halogenometalati bakra(II), mangana(II) i cinka(II) s diamonijevim kationima</i> | 9 |
| 2.1.6. <i>Hibridni organsko-anorganski halogenometalati temeljeni na kiralnim kationima</i> | 11 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 14 |
| 3.1. Kemikalije | 14 |
| 3.2. Otopinska sinteza | 14 |
| 3.2.1. <i>Sinteza propan-1,2-diamonijevih klorokuprata(II)</i> | 14 |
| 3.2.2. <i>Sinteza propan-1,2-diamonijevih kloromanganata(II)</i> | 16 |
| 3.2.3. <i>Sinteza propan-1,2-diamonijevih klorocinkata(II)</i> | 17 |
| 3.2.4. <i>Priprema rac-propan-1,2-diamonijevog klorida</i> | 17 |
| 3.3. Mehanokemijska sinteza | 18 |
| 3.4. Instrumentalne metode analize | 19 |
| 3.4.1. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu</i> | 19 |
| 3.4.2. <i>Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku</i> | 19 |
| 3.4.3. <i>FT-IR spektroskopija</i> | 20 |
| 3.4.4. <i>Termogravimetrijska analiza</i> | 20 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 21 |
| 4.1. Propan-1,2-diamonijevi klorokuprati(II) | 21 |
| 4.2. Propan-1,2-diamonijevi halogenomanganati(II) | 26 |
| 4.3. Propan-1,2-diamonijevi klorocinkati(II) | 28 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 32 |
| § 6. LITERATURNI IZVORI | 33 |
| § 7. DODATAK | XXXV |
| § 8. ŽIVOTOPIS | LXI |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Sinteza i strukturna karakterizacija klorometalatih(II) soli propan-1,2-diamina

Dorja Baričević

U okviru ovoga diplomskog rada priređena je serija odabranih hibridnih organsko-anorganskih klorometalata(II) izvedenih iz propan-1,2-diamina. Spojevi su priređeni reakcijom odgovarajuće halogenidne soli MCl_2 ($M = Cu, Mn, Zn$) te *rac*-propan-1,2-diamina, odnosno *R*-propan-1,2-diamina, uz dodatak klorovodične kiseline, klasičnom otopinskom sintezom, te u odabranim slučajevima mehanokemijskom sintezom. Pri različitim reakcijskim uvjetima priređene su ukupno tri različite klorokupratne(II) soli, dok je u slučaju kloromanganata(II) i klorocinkata(II) nastao samo jedan tip soli. Struktura spojeva u čvrstom stanju određena je na temelju podataka difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Spojevi su dodatno okarakterizirani u čvrstom stanju difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku, FT-IR spektroskopijom, te termičkom analizom.

(64 stranica, 50 slika, 19 tablica, 36 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: halogenometalati, rendgenska strukturna analiza., termička analiza, FT-IR spektroskopija

Mentor: prof. dr. sc. Mirta Rubčić

Komentor: dr. sc. Edi topić

Ocjenitelji:

1. Prof. dr. sc. Mirta Rubčić
 2. Doc. dr. sc. Ivan Nemet
 3. Izv. prof. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2024.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Synthesis and structural characterization of propan-1,2-diamine chlorometalate(II) salts

Dorja Baričević

As part of this thesis, a series of selected hybrid organic-inorganic chlorometalates(II) derived from propane-1,2-diamine were prepared. The compounds were prepared by the reaction of the appropriate halide salt MCl_2 ($M = Cu, Mn, Zn$) and *rac*-propane-1,2-diamine, or *R*-propane-1,2-diamine, with the addition of hydrochloric acid and by classic solution synthesis, and in selected cases by mechanochemical synthesis. A total of three different chlorocuprate(II) salts were prepared under different reaction conditions, while only one type of salt was formed in the cases of chloromanganate(II) and chlorozincate(II). The structure of the compounds in the solid state was derived on the basis of X-ray diffraction data on the single crystal. The compounds were additionally characterized in the solid state by X-ray diffraction on a powder sample, FT-IR spectroscopy, and thermal analysis.

(64 pages, 50 figures, 19 tables, 36 references, original in croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: halogenometalates, X-ray structural analysis, thermal analysis, FT-IR spectroscopy

Mentor: prof. dr. sc. Mirta Rubčić
Assistant mentor: dr. sc. Edi topić

Reviewers:

1. Prof. dr. sc. Mirta Rubčić
 2. Doc. dr. sc. Ivan Nemet
 3. Izv. prof. dr. sc. Đani Škalamera
- Substitute: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Date of exam: 27th September 2024

§ 1. UVOD

Hibridni organsko-anorganski materijali funkcionalni su spojevi u čijim se strukturama isprepliću anorganske i organske komponente. U posljednjih je nekoliko desetljeća ova klasa spojeva privukla značajan interes znanstvene zajednice s obzirom na iznimna optička, fotonaponska, električna i magnetska svojstva kojima se odlikuju, a koja im omogućuje primjenu i razvoj u spintronici, solarnim ćelijama, optičkim i elektroničkim elementima, te kao poluvodiča. Svojstva hibridnih organsko-anorganskih materijala mogu se ugoditi na molekularnoj razini, pažljivo birajući organske i anorganske komponente (građevne jedinice), što također doprinosi kemijskoj i strukturnoj raznolikost ove skupine spojeva.¹

U skupini hibridnih organsko-anorganskih materijala posebno se ističu oni temeljeni na halogenometalnim anionima kao anorganskim okosnicama, čemu je uveliko doprinijelo otkriće povoljnih fotonaponskih svojstava metilamonijevog jodoplumbata(II), što je potaklo brojne studije usmjerene na mogućnost njegove primjene u fotonaponskim ćelijama. Daljnja su istraživanja pokazala kako hibridni organsko-anorganski halogenometalati (HOAH) posjeduju i druga potencijalno primjenjiva svojstva, čime su istraživanja usmjerena i na njihovu primjenu kao novih magnetskih materijala, katalizatora, fluorescentnih materijala i sl.^{2,3}

Kada je riječ o strukturama hibridnih organsko-anorganskih materijala, značajnu ulogu ima veličina i geometrija kationa amina (npr. RNH_3^+ , R_2NH_2^+ , R_3NH^+ ili R_4N^+ , gdje su R aromatski ili alifatski supstituenti) jer direktno utječe na dimenzionalnost anorganske okosnice.⁴

Cilj ovoga rada bio je pripremiti nove hibridne organsko-anorganske halogenometalate(II) temeljene na propan-1,2-diamonijevom kationu (u obliku racemata i R-enantiomera), te utvrditi karakteristike nastalih spojeva. Dodatan cilj rada je bio odrediti strukturne razlike u između enantiomerno čistih derivata i onih priređenih iz smjese enantiomera propan-1,2-diamina.

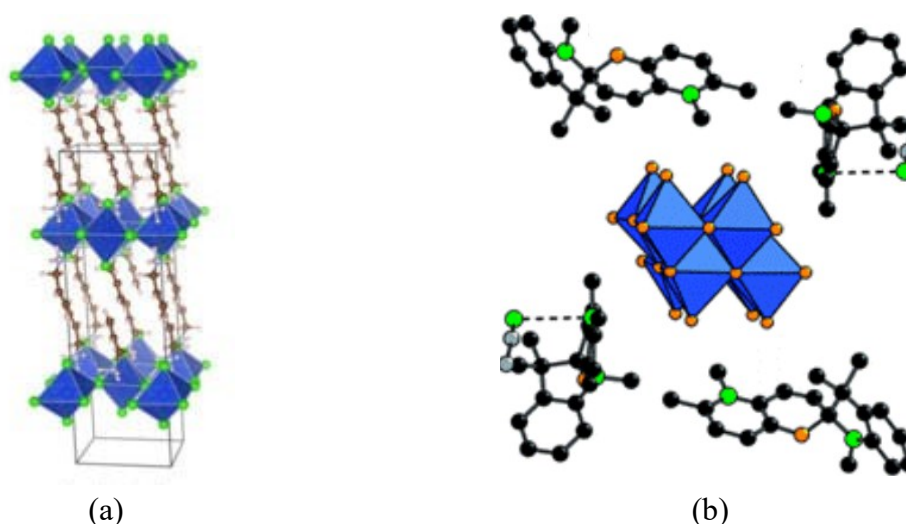
§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1.1. Hibridni organsko-anorganski spojevi

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća hibridni organsko-anorganski spojevi privukli su interes brojnih znanstvenika, a svoju uporabu pronašli su i u industriji materijala. Međutim, znanost vezana uz hibridne materijale počela se razvijati puno ranije, već u 17.stoljeću. U prirodi hibridne spojeve nalazimo u mnoštvu biominerala: unutar školjki, slonovače, kostiju, zubi i sl., gdje se biopolimeri (npr. kolagen, šećeri i proteini) vežu s anorganskim komponentama (npr. kalcijev karbonat, kalcijevi oksalat).⁵

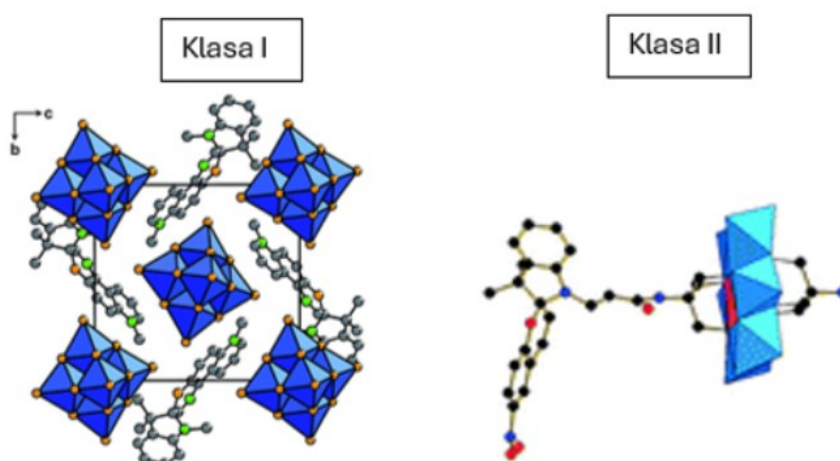
Ovakvi hibridni spojevi mogu se pripremiti na mnoštvo načina, uključujući otopinsku i mehanokemijsku sintezu, a obje metode sinteze posjeduju određene prednosti i mane. Otopinske metode sinteze mogu se lako skalirati te u većini slučajeva koriste jeftine i komercijalno dostupne kemikalije kao prekursore u reakcijama, te omogućuju nastanak jediničnih kristala. Prednosti mehanokemijske sinteze su često znatno kraća vremena reakcija te općenito viši prinosi reakcija, dok je negativni aspekt dobivanje polikristalnog materijala.⁶

Organske i anorganske građevne jedinice hibridnih organsko-anorganskih spojeva mogu biti različite prirode i složenosti, pa su tako dobro poznati hibridi u kojima su anorganske komponente primjerice halogenometalatne ili poliokso-metalatne jedinice (slika 1). Također, i organske okosnice mogu varirati u kompleksnosti, od jednostavnijih amonijevih kationa, do složenih sustava poput površinski aktivnih tvari ili bojila (slika 1).⁷



Slika 1. Hibridni organsko-anorganski spojevi u kojima je: a) organska komponenta jednostavni amonijev (alilamonijev) kation, a anorganska komponenta tetraklorokupratni(II) anion;⁸ b) organska komponenta spiropiranski kation, a anorganska komponenta oktamolibdatni β -[Mo₈O₂₆]⁴⁻ anion.⁹

S obzirom na prirodu interakcija između anorganskih i organskih građevnih jedinica, hibridne je materijale moguće razvrstati u dvije glavne skupine ili klase, koje se uvriježeno nazivaju *klasa I* i *klasa II* (slika 2). *Klasa I* hibridnih materijala objedinjuje one kod kojih su organske i anorganske komponente povezane elektrostatskim, odnosno međumolekulskim interakcijama poput vodikove veze. Kod *klase II* hibridnih materijala, organske i anorganske građevne jedinice povezane su kovalentnim vezama.^{10,11}



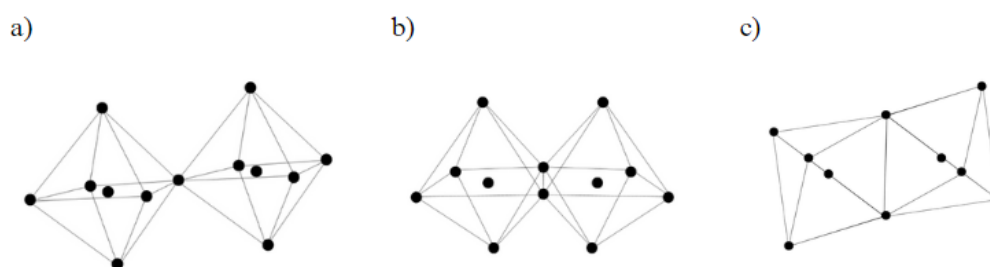
Slika 2. Podjela hibridnih organsko-anorganskih materijala prema prirodi interakcija između njihovih građevnih jedinica (prilagođeno prema izvorniku).⁵

Značajan interes za ovom skupinom spojeva proizlazi iz činjenice kako hibridni materijali često pokazuju bolja svojstva u usporedbi s onima koja se povezuju s njihovim građevnim jedinicama. Tako primjerice anorganske komponente često pridonose poboljšanoj mehaničkoj i termičkoj stabilnosti materijala, a također mogu dovesti do pojave novih magnetskih ili električnih svojstava. S druge strane velika funkcijska i strukturna raznovrsnost organskih građevnih jedinica posljedično utječe na kemijsku i strukturnu raznolikost hibridnih spojeva. Također, treba istaknuti i kako organske komponente u ovim strukturama imaju značajniji utjecaj na optička i električna svojstva hibridnih materijala, te ugađaju njihov hidrofilni/hidrofobni karakter.¹

2.1.2. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati

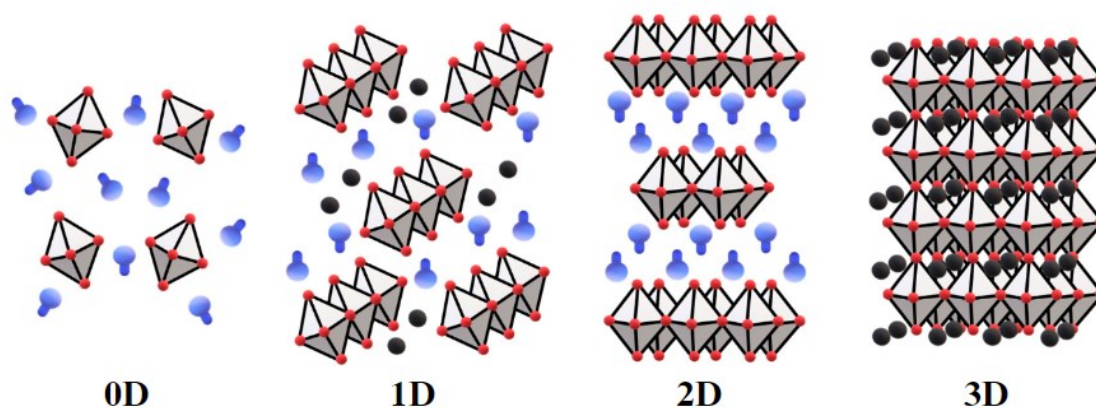
Pod terminom hibridni organsko-anorganski halogenometalati podrazumijevamo materijale opće formule A_nBX_m , gdje A predstavlja organski kation, B kation metala, a X halogenidni anion. Ova se skupina materijala zbog svoje stehiometrije i strukturnih sličnosti određenih predstavnika povezuje s perovskitima, te se u literaturi, često i neopravdano, nazivaju hibridnim perovskitima.⁴

Kako i samo ime sugerira, anorgansku okosnicu ovih spojeva čine halogenometalatne jedinice $\{BX_m\}$, pri čemu m ovisi o prirodi kationa metala B kao i izboru halogenidnih aniona X. U strukturama ovoga tipa najčešće se susrećemo s jedinkama i udruženjima u kojima kation metala B ostvaruje koordinacijski broj četiri (kvadratna ili tetraedarska koordinacija) ili šest (oktaedarska koordinacija). Kada je riječ o halogenometalatnim jedinkama oktaedarske građe, one se u strukturama mogu javljati kao izolirane jedinice ili pak u kompleksnijim udruženjima, o čemu će biti više riječi u nastavku teksta. U udruženjima se halogenometalatne jedinice oktaedarske građe mogu povezivati preko vrhova, bridova ili ploha kako je prikazano na slici 3.¹²



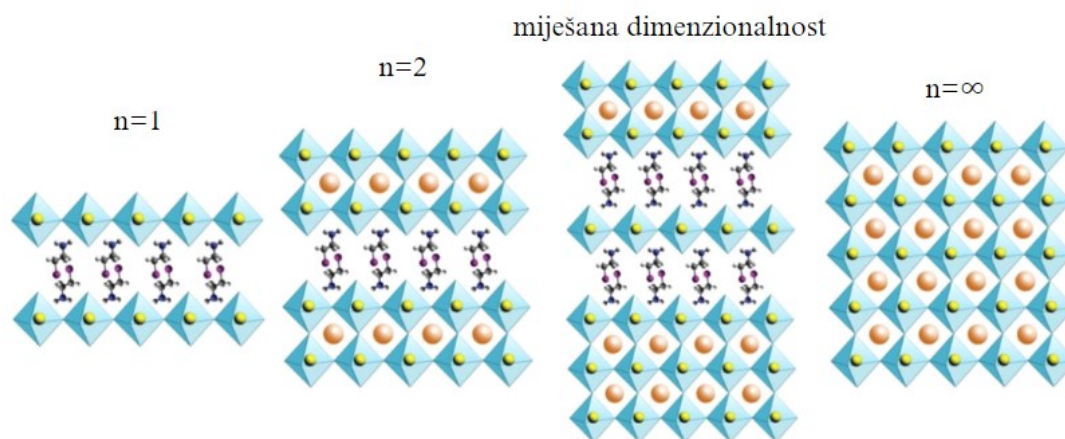
Slika 3. Načini povezivanja jedinki oktaedarske građe BX₆ putem: a) vrhova; b) bridova i c) ploha.

Uobičajena podjela hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata zasniva se na dimenzionalnosti anorganske okosnice. Sukladno tome, strukture je moguće podijeliti na trodimenzijske (3D), dvodimenzijske (2D, slojevite), jednodimenzijske (1D, lančaste) i diskretne (0D), kako je prikazano na slici 4.



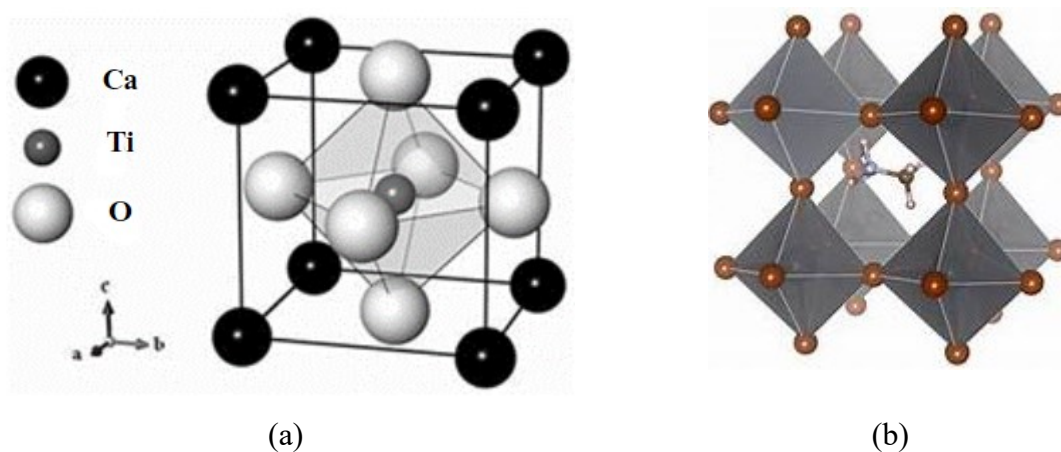
Slika 4. Podjela hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata s obzirom na dimenzionalnost anorganske okosnice (prilagođeno prema izvorniku)¹³

Svakako treba naglasiti da hibridni organsko-anorganski halogenometalati mogu tvoriti i tzv. kvazi-*n*-dimenzijske strukture u kojima su strukturni motivi vrlo složeni (slika 5).



Slika 5. Shematski prikaz kristalne strukture 2D perovskita (lijevo; $n=1$ i 2 , gdje n predstavlja broj halogenometalnih „slojeva“), perovskita miješanih dimenzija i 3D perovskita ($n=\infty$) (prilagođeno prema izvorniku)¹⁴

Jedan od istaknutijih predstavnika hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata je metilamonijev trijodoplumbat(II), MAPbI_3 . Prema dimenzionalnosti anorganske okosnice ovaj se materijal svrstava u 3D HOAH, a struktura mu je usporediva s onom kalcijevog titanata, CaTiO_3 , odnosno perovskita (slika 6).



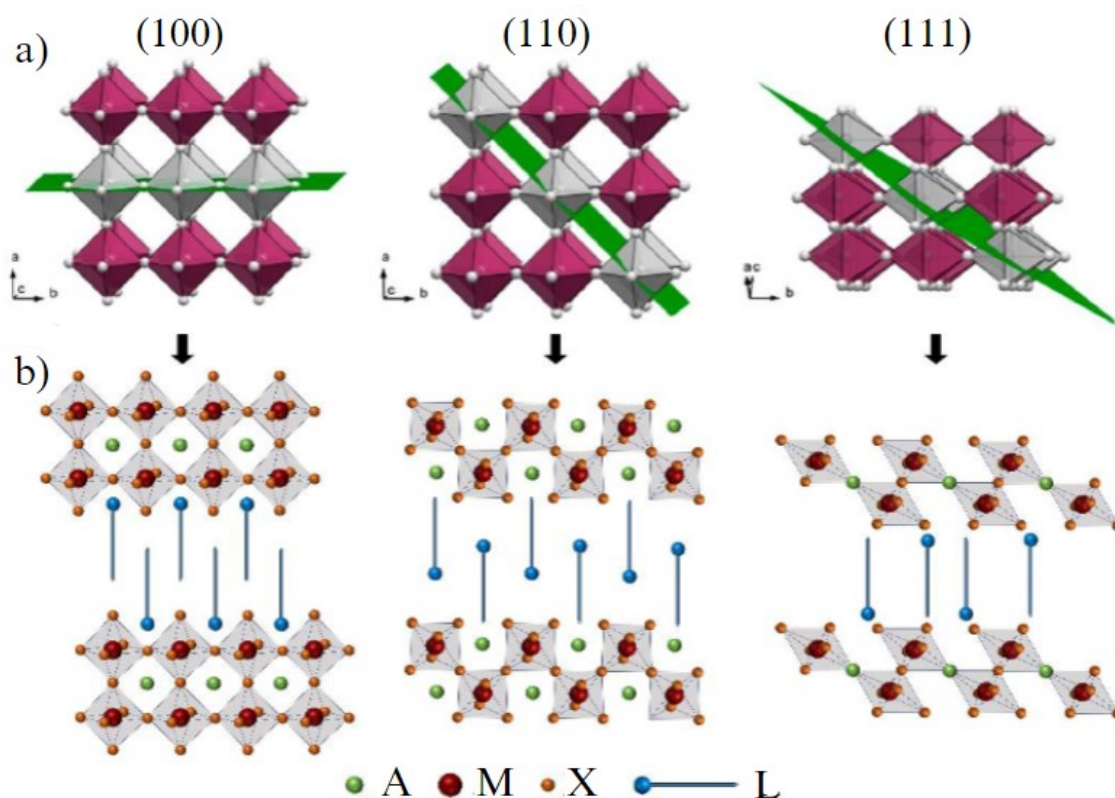
Slika 6. Struktura: a) CaTiO_3 (prilagođeno prema izvorniku)¹⁵ i b) MAPbI_3 (prilagođeno prema izvorniku).¹⁶

Upravo zbog sličnosti struktura perovskita i MAPbI_3 , strukture HOAH niže dimenzionalnosti se često predstavljaju kao izvedenice ove osnovne strukture. Ovdje treba ujedno i istaknuti

geometrijska ograničenja koja se javljaju u strukturama 3D HOAH opće formule ABX_3 . Naime, veličina kationa A^+ u strukturama ovog tipa mora biti takva da veličinom odgovara šupljini anorganske okosnice BX_3 , koja je pak definirana veličinom kationa B^{2+} te halogenidnih aniona X^- . Ovaj je geometrijski kriterij opisan Goldschmidtovim faktorom tolerancije: $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$.⁴

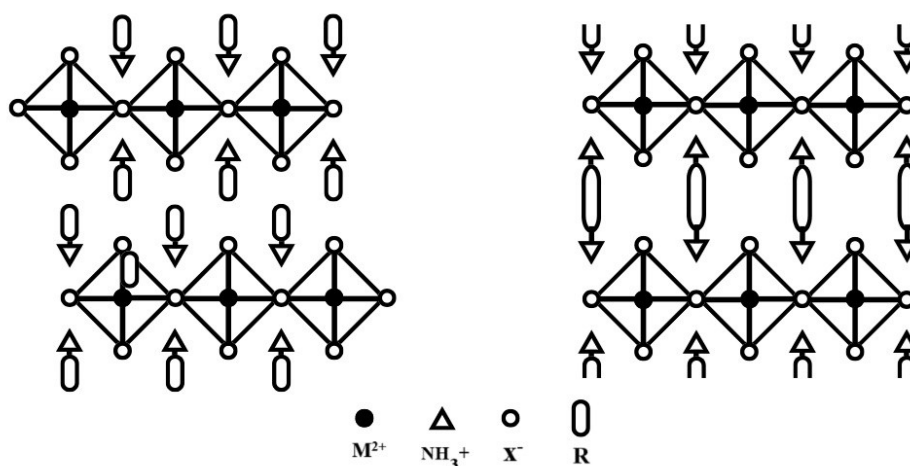
2.1.3. Dvodomenzijski (2D) ili slojeviti hibridni organsko-anorganski halogenometalati

Anorganska okosnica slojevitih HOAH građena je od $\{BX_6\}$ jedinki oktaedarske građe međusobno povezanih vrhovima. Takva se okosnica može opisati kao presjek anorganske okosnice 3D HOAH, primjerice $MAPbI_3$, dobivene „rezanjem“ ravninom (100), (110) ili (111), kako je prikazano na slici 7a). Tri se navedena strukturna tipa razlikuju i oblikom slojeva anorganske okosnice. Dok su slojevi kod (100) tipa uglavnom planarni, kod (110) tipa valoviti su u jednom, a kod (111) tipa u dva smjera (slika 7b).³



Slika 7. a) „Rezanje“ strukture perovskita ravninom (100), (110) ili (111); b) prikaz pakiranja u slojevitim strukturama 2D HOAH tipa (100), (110) ili (111) (prilagođeno prema izvorniku).¹⁷

Najmnogobrojnija skupina 2D HOAH je ona tipa (100), koja se može nadalje podijeliti u dvije podskupine uzevši u obzir relativni pomak u ravnini između dva susjedna anorganska sloja. Jednu krajnost predstavlja situacija gdje susjedni slojevi u projekciji nisu međusobno pomaknuti i tada govorimo o Dion-Jacobsonovim fazama. U suprotnom slučaju, strukture u kojima su susjedni slojevi u projekciji međusobno pomaknuti za polovinu udaljenosti između metala B nazivamo Ruddlesden-Popperovim fazama.



Slika 8. Shematski prikaz RP faze (lijevo) i DJ faze (desno).

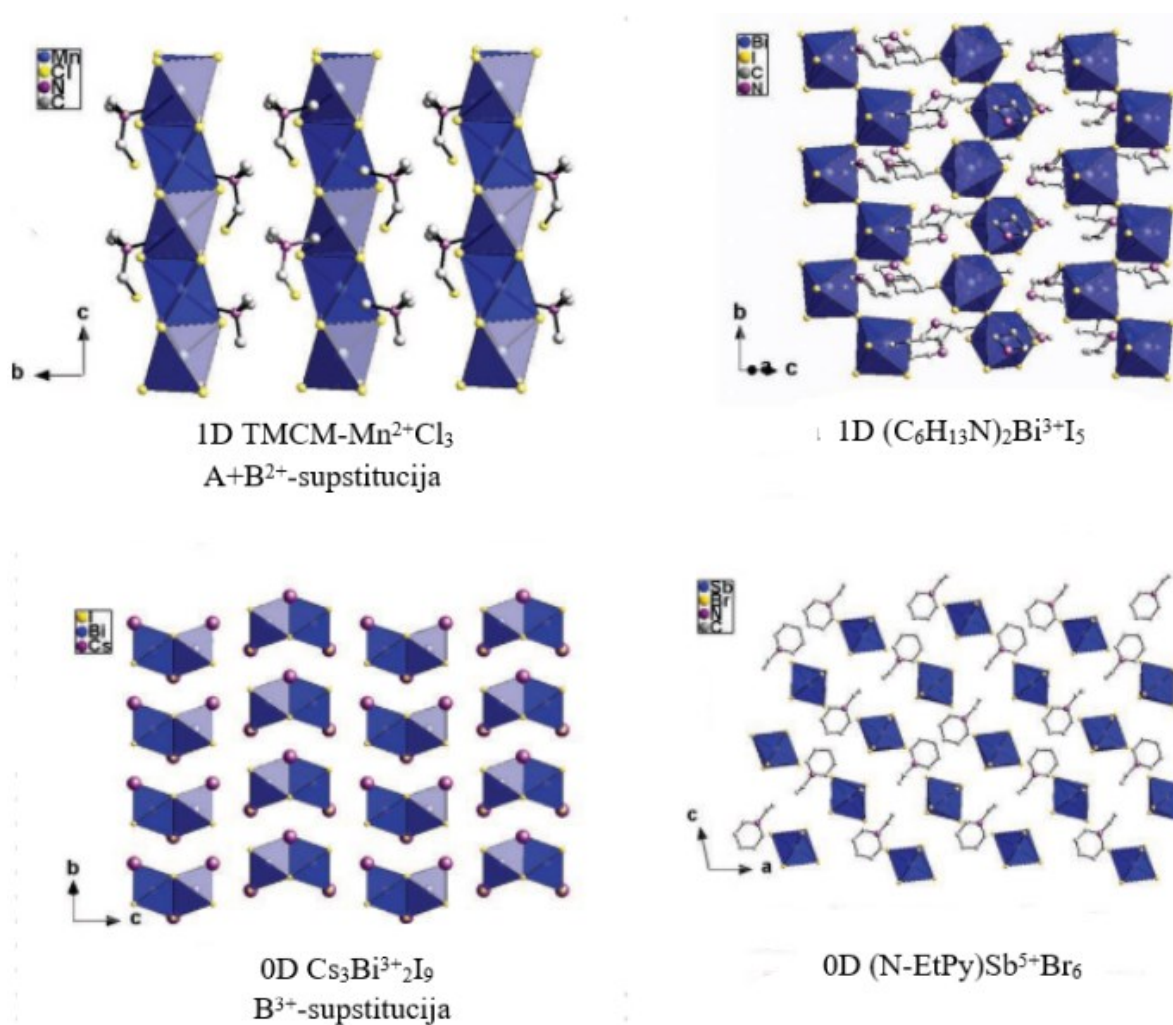
Prema dostupnim literaturnim podacima moguće je zaključiti kako u skupu slojevitih HOAH tipa (100), monoamonijevi kationi pretežito daju Ruddlesden-Popperove faze, dok diamini uglavnom tvore Dion-Jacobsonove faze.¹⁸

2.1.4. 1D ili lančasti i 0D ili diskretni hibridni organsko-anorganski halogenometalati

Iako su u klasi hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata oni 3D i 2D struktura najviše istraženi, neka njihova svojstva, poglavito nestabilnost pri ambijentalnim uvjetima i visokoj vlažnosti, čine ih nepovoljnim kandidatima za širu primjenu.³ S druge strane, valja uzeti u obzir i geometrijska ograničenja, odnosno sukladnost geometrije organskog kationa i anorganske okosnice koja mora biti zadovoljena pri nastanku 2D i 3D arhitektura HOAH.¹⁹ Kod 0D i 1D HOAH takva ograničenja ne postoje, te je moguća ugradnja i sterički zahtjevnih funkcionalnih (organskih) kationa poput površinski aktivnih tvari.²⁰ To omogućuje ne samo veću strukturnu i kemijsku raznolikost ovih skupina HOAH, već i omogućuje modulaciju postojećih karakteristika samih okosnica, kao i pojavnost nekih posve novih svojstava.³ Iako su primjeri

0D i 1D HOAH još uvijek malobrojni, njihova optička svojstva čine ih obećavajućim kandidatima za uporabu u LED diodama ili laserima.²¹

Sa strukturnog stajališta važno je istaknuti kako za razliku od 3D i 2D HOAH, u lančastim, kao i u diskretnim HOAH, $\{BX_n\}$ halogenometalnatne jedinice se češće udružuju preko bridova i ploha. Arhitekture ovakvih udruženja mogu biti vrlo različite, a nekoliko ilustrativnih primjera je prikazano na slici 9.



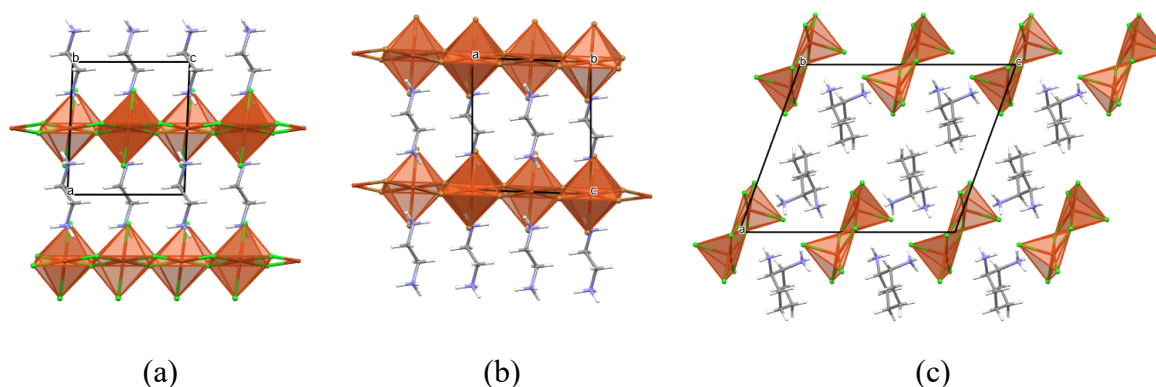
Slika 9. Primjeri arhitekture udruženja $\{BX_n\}$ halogenometalnatnih jedinica u 1D i 0D HOAH (prilagođeno prema izvorniku).²²

2.1.5. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati bakra(II), mangana(II) i cinka(II) s diamonijevim kationima

Kako je već bilo spomenuto, najviše proučavana skupina HOAH je ona opće formule A_mBX_n temeljena na halogenoplumbatima (B = Pb) što je uvelike potaknuto utvrđenim iznimnim

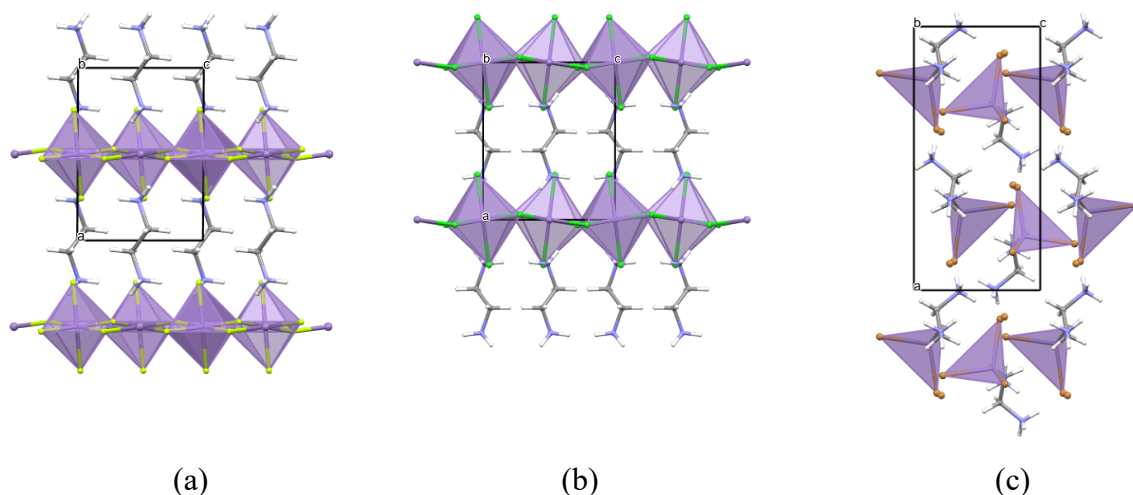
fotonaponskim svojstvima MAPbI_3 . Ipak, u posljednjih nekoliko godina, istraživanja su značajnije proširena i na halogenometalate s drugim kationima metala, poglavito zbog velike toksičnosti olova. Tražeći ekološku prihvatljiviju alternativu prepoznato je i kako ugradnja drugih kationa na položaj B može donijeti i nova svojstva takvim materijalima. Tako primjerice ugradnja pramagnetskih kationa metala poput Cu^{2+} ili Mn^{2+} može rezultirati s materijalom u kojem postoji određeno magnetsko uređenje.

Primjera HOAH s ugrađenim diamonijevim kationima, a u čiju anorgansku okosnicu ulaze Cu^{2+} , Mn^{2+} ili Zn^{2+} na položaj kationa B u strukturi HOAH opće formule A_mBX_n nema mnogo. Međutim, već i ovih nekoliko primjera jasno upućuju na značajnu strukturnu raznolikost u ovoj skupini HOAH. Tako primjerice halogenokuprati temeljeni na etilendiamonijevom kationu tvore tipične slojevite Dion-Jacobson faze (slika 10(a) i (b)), dok u slučaju geometrijski zahtjevnijeg cikloheksan-1,2-diamonijevog kationa nastaje diskretna 0D struktura (slika 10(c)).



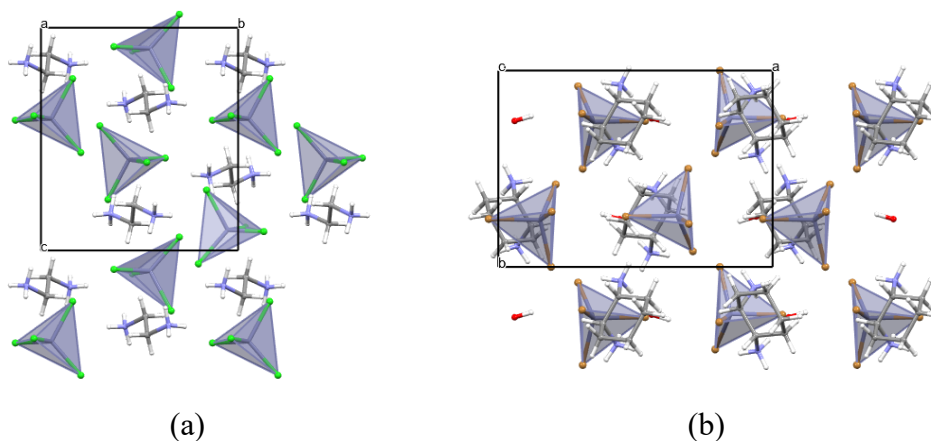
Slika 10. Prikaz pakiranja u strukturama: (a) $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{CuCl}_4]^{23}$; (b) $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{CuCl}_4]^{24}$; (c) $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{25}$.

Kod halogenomanganata(II) primjećuje se utjecaj halogenidnog aniona na stehiometriju i dimenzionalnost strukture HOAH temeljenih na etilendiamonijevom kationu. Naime, u slučaju tetrafluoromanganata(II) i tetrakloromanganata(II) nalazimo slojevite Dion-Jacobsonove faze (slika 11(a) i (b)), dok bromidni derivat ima diskretnu 0D strukturu (slika 11(c)).



Slika 11. Prikaz pakiranja u strukturama: (a) $(C_2H_{10}N_2)[MnF_4]^{26}$; (b) $(C_2H_{10}N_2)[MnCl_4]^{27}$; (c) $(1C_6H_{16}N_2)_2[MnBr_4]Br_2^{28}$.

Konačno, kod cinka(II) nalazimo isključivo primjere diskretnih HOAH, bez obzira na veličinu i geometriju organskog kationa (slika 12), što oslikava i koordinacijske preferencije samog kationa B.



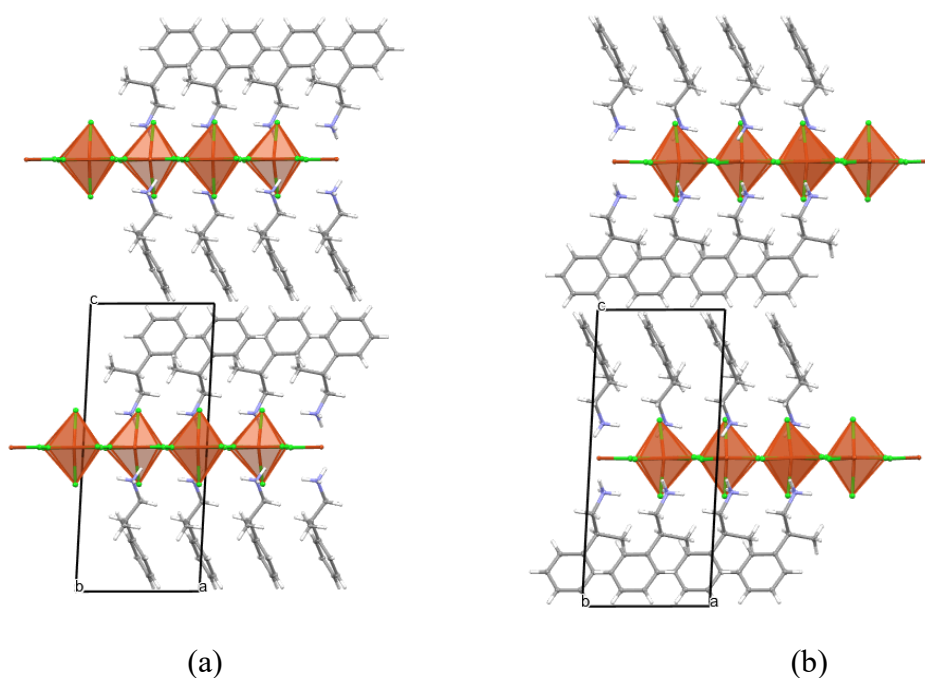
Slika 12. Prikaz pakiranja u strukturama: (a) $(C_2H_{10}N_2)[ZnCl_4]^{29}$; (b) $(C_6H_{16}N_2)_2[ZnBr_4] \cdot H_2O^{30}$.

2.1.6. Hibridni organsko-anorganski halogenometalati temeljeni na kiralnim kationima

Kiralnost je geometrijsko svojstvo neke jedinice (molekule ili iona) koja se očituje u tome da se zbog prostornog razmještaja atoma ili skupina atoma ta jedinica ne može „preklopiti“ sa svojom zrcalnom slikom. Kiralni se materijali mogu odlikovati određenim specifičnim optičkim i

električnim svojstvima (npr. cirkularni dikroizam, feroelektričnost, piezoelektričnosti) ili pak načinom kako stupaju u interakciju s drugim molekulama ili jedinkama.³¹ Upravo to ih čini zanimljivim sustavima za fundamentalna istraživanja, ali i za potencijalne primjene u različitim područjima, od optičkih i elektroničkih sustava i senzora do spintroničkih uređaja. Od značajnijih primjena kiralnih materijala svakako treba istaknuti one u asimetričnoj katalizi u organskoj kemiji kao i u dizajnu lijekova.

Ciljana sinteza kiralnih sustava često je izazovna, a jedan od načina kako ju je moguće provesti jest uvođenjem kiralnih „građevnih blokova“. Kada je riječ o hibridnim organsko-anorganskim sustavima, to je moguće provesti uvođenjem kiralnih amonijevih kationa.³¹ Na taj način je moguće u sustav ciljano uvesti kiralnost, a time i često „egzotična“ električna ili magnetska (ako je kation na položaju B paramagnetičan) uređenja. Dodatno je, iako u rijetkim slučajevima, moguća i sprega između pojedinih uređenja. Jedan od zanimljivijih primjera sustava ovog tipa je onaj tetraklorokuprata(II) temeljenih na β -metilfenetilamonijevim kationima (slika 13), za koji je utvrđena korelacija između magnetskih i električnih svojstava.³²



Slika 13. Hibridni organsko-anorganski tetraklorokuprati(II) temeljeni na β -metilfenetilamonijevim kationima (MPEA): (a) $(R\text{-MPEA})[\text{CuCl}_4]^{32}$; (b) $(S\text{-MPEA})[\text{CuCl}_4]^{32}$

Ovdje svakako treba istaknuti kako je ovo područje relativno mlado i najvažniji korak u istraživanjima kiralnih HOAH napravljen je početkom 2000-tih. Konačno, treba naglasiti kako pretragom CSD (The Cambridge Structural Database) baze podataka nije pronađen niti jedan primjer hibridnih organsko-anorganskih halogenomanganata(II), halogenocinkata(II) odnosno halogenokuprata(II) temeljenih na propan-1,2-diamonijevim kationima.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Za otopinsku i mehanokemijsku sintezu klorometalatih(II) soli propan-1,2-diamina korištene su niže navedeni komercijalno dostupni kemijski spojevi bez dodatnog pročišćavanja:

- Bakrov(II) klorid dihidrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kemika, $w=99\%$)
- Manganov(II) klorid tetrahidrat, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kemika, $w=99\%$)
- Manganov(II) klorid, MnCl_2 (Kemika, $w = 99\%$)
- Cinkov oksid, ZnO (Kemika, $w = 99\%$)
- Cinkov(II) klorid, ZnCl_2 (Kemika, $w = 99\%$)
- Koncentrirana otopina klorovodične kiseline (LACH NER, $w=36\%$)
- propan-1,2-diamin, *rac*-DAP (MERCK-Schuchardt, $w=98\%$)
- *R*-propan-1,2-diamin- dihidroklorid, *R*-DAP·2HCl (Fluorochem).

3.2. Otopinska sinteza

3.2.1. Sinteza propan-1,2-diamonijevih klorokuprata(II)

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,0602 g; $3,531 \cdot 10^{-4}$ mol) otopi se u vodenoj otopini koncentrirane klorovodične kiseline ($w = 36\%$). Tako priređenoj otopini doda se *rac*-propan-1,2-diamin (*rac*-DAP; 30,50 μL). Priređena otopina ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima, te je nakon nekoliko dana došlo do kristalizacije zelenog kristalnog produkta. Nastali produkt je profiltriran te osušen na zraku. U uzorku su pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu temeljem koje je utvrđeno kako je riječ o spoju (*rac*-DAP)[CuCl_4]. Ovim postupkom priređeno je ukupno 0,0710 g (*rac*-DAP)[CuCl_4] ($\eta=71,46\%$). Difraktogram praha izoliranog uzorka te njegova usporedba sa simuliranim difraktogramom prikazana je na slici D1.

IR ((*rac*-DAP)[CuCl_4])/cm⁻¹: 3200–2400 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1573 $\delta(\text{N-H})$; 1497 $\delta(\text{CH}_2)$; 1054 $\nu(\text{C-N})$

Istovjetan sintetski postupak, u kojima je bakrov(II) klorid dihidrat (0,0602 g, $3,531 \cdot 10^{-4}$ mol,) otopljen u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini ($w=36\%$) te je tako priređenoj otopini doda se *R*-propan-1,2-diamin dihidroklorid (*R*-DAP, 0,0541 g, $7,298 \cdot 10^{-4}$ mol), upotrijebljen je za pripremu *R*-propan-1,2-diamonijevih klorokuprata(II). Priređena otopina ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima, te je nakon nekoliko dana došlo do kristalizacije zelenog kristalnog produkta. Nastali produkt je profiltriran te osušen na zraku. U uzorku su pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu temeljem koje je utvrđeno kako je riječ o spoju (*R*-DAP)[CuCl₄]. Ovim postupkom priređeno je ukupno 0,06795 g (*R*-DAP)[CuCl₄] ($\eta=68,36\%$). Difraktogram praha izoliranog uzorka te njegova usporedba sa simuliranim difraktogramom prikazana je na slici D2.

IR ((*R*-DAP)[CuCl₄])/cm⁻¹: 3250–2400 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1557 $\delta(\text{N-H})$; 1495 $\delta(\text{CH}_2)$; 1023 $\nu(\text{C-N})$

Iz matičnica preostalih nakon izolacije gore opisanih produkata, kristalizirale su uz produkte (*rac*-DAP)[CuCl₄], i manje količine crvenih i žutih kristalića, za koje je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno da je riječ o spojevima *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O (crveni kristalići), odnosno *rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀] (žuti kristalići).

Reakcije *rac*-propan-1,2-diamina i bakrova(II) klorida dihidrata provedene su uz varijaciju množinskih omjera reaktanata te varijaciju udjela otopine koncentrirane klorovodične kiseline u reakcijskoj smjesi. Pokazalo se kako povećanje udjela klorovodične kiseline (tablica 1) pozitivno utječe na utječe iskorištenje produkta *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O, te je pri uvjetima u pokusu 3 izoliran je čisti produkt *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O. Difraktogram praha izoliranog uzorka te njegova a usporedba sa simuliranim difraktogramom prikazana je na slikama D3.

IR (*rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O)/cm⁻¹: 3600–2400 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})/\nu(\text{O-H})$; 1616 $\delta(\text{N-H})$; 1503 $\delta(\text{CH}_2)$; 1033 $\nu(\text{C-N})$

Tablica 1. Reakcijski uvjeti pri sintezi $(rac\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ i $rac\text{-(DAP)}_3[\text{CuCl}_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristala.

| Broj pokusa | $n(\text{rac-1,2-DAP})$ | $n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ | $n(\text{HCl, konc})/\text{mmol}$ |
|-------------|-------------------------|--|-----------------------------------|
| 1. | 1 | 2 | 2 |
| 2. | 1 | 2 | 4 |
| 3. | 1 | 2 | 8 |

Pri ispitanim uvjetima, produkt $rac\text{-(DAP)}_4[\text{CuCl}_{10}]$ nije dobiven u čistom obliku.

3.2.2. Sinteza propan-1,2-diamonijevih kloromanganata(II)

Manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0829 g, $4,189 \cdot 10^{-4}$ mol) otopi se u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini ($w=36\%$). Tako priređenoj otopini doda se rac -propan-1,2-diamin (rac -DAP; 39,50 μL). Priređena otopina ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima, te je nakon nekoliko dana došlo do kristalizacije produkta. Nastali produkt je profiltriran te osušen na zraku. U uzorku su pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu temeljem koje je utvrđeno kako je riječ o spoju $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$. Ovim postupkom priređeno je ukupno 0,2978 g $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ($\eta=57.54\%$). Difraktogram praha izoliranog uzorka te njegova usporedba sa simuliranim difraktogramom prikazana je na slici D4.

IR ($rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$)/ cm^{-1} 3550–2400 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})/\nu(\text{O-H})$; 1571 $\delta(\text{N-H})$; 1489 $\delta(\text{CH}_2)$; 1067 $\nu(\text{C-N})$

Istovjetan sintetski postupak i postupak sušenja upotrijebljen je za pripremu R -propan-1,2-diamonijevih manganata(II), u kojima je manganov(II) klorid tetrahidrat (0,0829 g, $4,189 \cdot 10^{-4}$ mol) otopljen u vodenoj otopini koncentrirane klorovodične kiseline ($w=36\%$) te je tako priređenoj otopini dodan R -propan-1,2-diamin (R -DAP, 0,0540 g, $7,285 \cdot 10^{-4}$ mol). Priređena otopina ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima, te je nakon nekoliko dana došlo do kristalizacije produkta. Nastali produkt je profiltriran te osušen na zraku. Ovim postupkom priređeno je ukupno 0,3064 g $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ($\eta=59,21\%$). U uzorku nisu pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu. Međutim, usporedbom FTIR-ATR spektara $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ i dobivenog produkta možemo zaključiti kako je najvjerojatnije riječ o spoju $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.

IR (R -(DAP) $_2$ [Mn $_2$ Cl $_6$ (H $_2$ O) $_4$]Cl $_2$)/cm $^{-1}$ 3570–2400 br, ν (N–H)/ ν (C–H)/ ν (O–H); 1595 δ (N–H); 1485 δ (CH $_2$); 1032 ν (C–N)

3.2.3. Sinteza propan-1,2-diamonijevih klorocinkata(II)

Cinkov oksid (0,0262 g , 3.219·10 $^{-4}$ mol) otopi se u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini ($w=36\%$). Tako priređenoj otopini doda se *rac*-propan-1,2-diamin (*rac*-DAP, 30,35 μ L). Priređena otopina ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima, te je nakon nekoliko dana došlo do kristalizacije produkta. Nastali produkt je profiltriran te osušen na zraku. U uzorku su pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu temeljem koje je utvrđeno kako je riječ o spoju *rac*-(DAP)[ZnCl $_4$]·H $_2$ O. Ovim postupkom priređeno je ukupno 0,0860 g *rac*-(DAP)[ZnCl $_4$]·H $_2$ O ($\eta=88,66\%$). Difraktogram praha izoliranog uzorka te njegova usporedba sa simuliranim difraktogramom prikazana je na slici D5.

IR (*rac*-(DAP)[ZnCl $_4$]·H $_2$ O)/cm $^{-1}$ 3550–3300 br, ν (N–H) 3300-2400; br ν (O–H)/ ν (C–H); 1569 δ (N–H); 1494 δ (CH $_2$)

Istovjetan sintetski postupak i postupak sušenja upotrijebljen je za pripremu *R*-propan-1,2-diamonijevih cinkata(II), u kojima je cinkov oksid (0,0262 g, 3.219·10 $^{-4}$ mol) otopljen u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini ($w=36\%$). Tako priređenoj otopini doda se *R*-propan-1,2-diamin (*R*-DAP, 0,0516 g, 6,691·10 $^{-4}$ mol). Priređena otopina ostavljena je pri ambijentalnim uvjetima, te je nakon nekoliko dana došlo do kristalizacije produkta. Nastali produkt je profiltriran te osušen na zraku. U uzorku su pronađeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za rendgensku strukturnu analizu temeljem koje je utvrđeno kako je riječ o spoju *R*-(DAP)[ZnCl $_4$]·H $_2$ O. Ovim postupkom priređeno je ukupno 0,0852 g *R*-(DAP)[ZnCl $_4$]·H $_2$ O ($\eta=87,84\%$). Difraktogram praha izoliranog uzorka te njegova usporedba sa simuliranim difraktogramom prikazana je na slici D6.

IR (*R*-(DAP)[ZnCl $_4$]·H $_2$ O)/cm $^{-1}$ 3400–3300 br, ν (N–H) 3300-2400; br ν (O–H)/ ν (C–H); 1570 δ (N–H); 1494 δ (CH $_2$)

3.2.4. Priprava *rac*-propan-1,2-diamonijevog klorida

U čaši se pomiješa 2,0 mL *rac*-propan-1,2-diamina i 10 mL apsolutnog etanola. Sadržaj se miješa do hlađenja na sobnu temperaturu, a zatim se kap po kap uz neprestano mješanje dodaje 4,2 mL koncentrirane klorovodične kiselin. Dodavanje kiseline proteže se kroz 10 minuta, kako

se smjesa ne bi previše ugrijala. Univerzalnim lakmus papirom provjeri se kiselost otopine, te se po potrebi doda još nekoliko kapi koncentrirane klorovodične kiseline sve dok otopina ne postane kisela. Iz ove otopine taloži bijeli produkt *rac*-1,2-DAP·2HCl. Ovim je postupkom priređeno ukupno 0,9943 g *rac*-1,2-DAP·2HCl ($\eta=57,14\%$). Pripravljena sol čuva se u hladnjaku. Difraktogram praha izoliranog uzorka prikazan je na slici D7.

IR (*rac*-1,2-DAP·2HCl)/cm⁻¹ 3300–2200 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1560 $\delta(\text{N-H})$; 1523 $\delta(\text{CH}_2)$; 1036 $\nu(\text{C-N})$

3.3. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijskom sintezom uspješno su pripremljeni spojevi *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ i *R*-(DAP)₄CuCl₁₀. *Rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ pripremljen je na dva načina, iz bezvodnog bakrovog(II) klorida i *rac*-propan-1,2-diamin-dihidroklorida (u omjeru 1:4, metoda 1) te iz *rac*-DAP[CuCl₄] i *rac*-propan-1,2-diamin dihidroklorida (u omjeru 1:3, metoda 2). *R*-(DAP)₄CuCl₁₀ pripremljen je iz 0,0120 g bezvodnog bakrovog(II) klorida i 0,0381 g *R*-propan-1,2-diamin dihidroklorida (u omjeru 1:4).

IR (*rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀])/cm⁻¹: 3250-2200 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1568 $\delta(\text{N-H})$; 1493 $\delta(\text{CH}_2)$; 1052 $\nu(\text{C-N})$

IR (*R*-(DAP)₄[CuCl₁₀])/cm⁻¹: 3250-2200 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})$; 1482 $\delta(\text{CH}_2)$; 1036 $\nu(\text{C-N})$

Rac-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ uspješno je pripremljen reakcijom *rac*-propan-1,2-diamin dihidroklorida s bezvodnim manganovim(II) kloridom, a za pripremu *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O korišten je bezvodni cinkov(II) klorid, koji je također reagirao s *rac*-propan-1,2-diamin dihidrokloridom (tablica 2.)

IR (*rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂)/cm⁻¹ 3550–2400 br, $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{C-H})/\nu(\text{O-H})$; 1487 $\delta(\text{CH}_2)$; 1067 $\nu(\text{C-N})$

Svi navedeni produkti dobiveni su u čistom obliku, uz iznimku *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O u kojemu postoje manja onečišćenja vidljiva na difraktogramu praha. Difraktogrami praha izoliranih uzoraka te njihova usporedba sa simuliranim difraktogramima prikazani su na slikama D8-D10.

IR (*rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O)/cm⁻¹ 3600–3300 br, ν (N–H) 3300-2700; br ν (O–H)/ ν (C–H); 1568 δ (N–H); 1492 δ (CH₂).

Tablica 2. Količine reaktanata korištene u svrhu mehanokemijske sinteze halogenometalata(II)

| Izvor metala/sol | <i>m</i> (soli)/g | <i>m</i> (<i>rac</i> -DAPCl ₂ ·2HCl)/g |
|----------------------------------|-------------------|--|
| CuCl ₂ | 0,0194 | 0,0809 |
| <i>rac</i> -DAPCuCl ₄ | 0,0198 | 0,0305 |
| MnCl ₂ | 0,0461 | 0,0543 |
| ZnCl ₂ | 0,0487 | 0,0517 |

3.4. Instrumentalne metode analize

3.4.1. Difrakcija rendgenskih zraka na jediničnom kristalu

Kristal zadovoljavajuće kvalitete učvršćen je na nosač pomoću najlonske omčice. Podaci su prikupljeni na difraktometru Rigaku XtaLAB Synergy-S opremljenim s četverokružnim kappa goniometrom, Dualflex izvorom zračenja (Cu-K α i Mo-K α) te HyPix detektorom. Redukcija podataka i apsorpcijska korekcija provedeni su korištenjem softverskog paketa CrysAlisPro. Strukture su riješene putem algoritma intrinsic phasing u okviru SHELXT programa, dok je utočnjavanje parametara metodom najmanjih kvadrata provedeno pomoću programa SHELXL, unutar Olex 1.2 softverskog paketa.³³ Atomi vodika vezani za ugljike postavljeni su u geometrijski izračunate položaje i utočnjeni su korištenjem riding modela (C–H 0,93 Å, N–H 0,88, Å Uiso = 1,2Ueq). Atomi vodika vezani za heteroatome locirani su u Fourierovim diferentnim mapama u završnim fazama postupka utočnjavanja. Podaci su vizualizirani pomoću programa Mercury.³⁴ Relevantni kristalografski podaci za ispitane spojeve prikazani su u tablicama D1–D18.

3.4.2. Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku

Difrakcija rendgenskih zraka na praškastom uzorku provedena je na difraktometru Malvern Panalytical Aeris sa Cu-K α zračenjem ($\lambda = 1,5406$ Å) u Bragg-Brentano geometriji. Uzorci su

usitnjeni u tarioniku s tučkom. Usitnjeni uzorak nanesen je u tankom sloju na sredinu nosača od jediničnog kristala silicija. Uzorci su snimani u kutnom području u rasponu od $2\theta = 5^\circ$ do $2\theta = 40^\circ$. Tip pretraživanja bio je continuous scan, brzina snimanja od $0,05^\circ$ u sekundi. Difraktogrami su obrađeni programom DiffractWD.³⁵ Difraktogrami praha uzoraka prikazani su na slikama D1–D10.

3.4.3. FT-IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza pripremljenih spojeva provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru. Uređaj je opremljen s dijamantnim UATR dodatkom. Spektri su snimljeni metodom prigušene totalne refleksije (*engl.* Attenuated Total Reflectance; ATR) uz četiri skena po spektru. Spektralno područje je bilo od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} uz razlučenje od 2 cm^{-1} . Korekcija za pozadinu napravljena je snimanjem pozadine prije snimanja prvog IR spektra. Uzorci su snimani tako da su direktno postavljeni na dijamantni ATR element, bez prethodne obrade. IR spektri obrađeni su programom Perkin Elmer Spectrum 10.4.231 i Spectragryphom 1.2.14.³⁶ IR spektri uzoraka prikazani su na slikama D11–D22.

3.4.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza pripremljenih spojeva provedena je na uređaju Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Za potrebe analize korištene su posudice od Al_2O_3 ($70\text{ }\mu\text{L}$). Mjerenja su provedena u struji dušika te u temperaturnom području $25\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Brzina mjerenja iznosila je $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. TG/DSC krivulje uzoraka prikazani su na slikama D23–D31.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

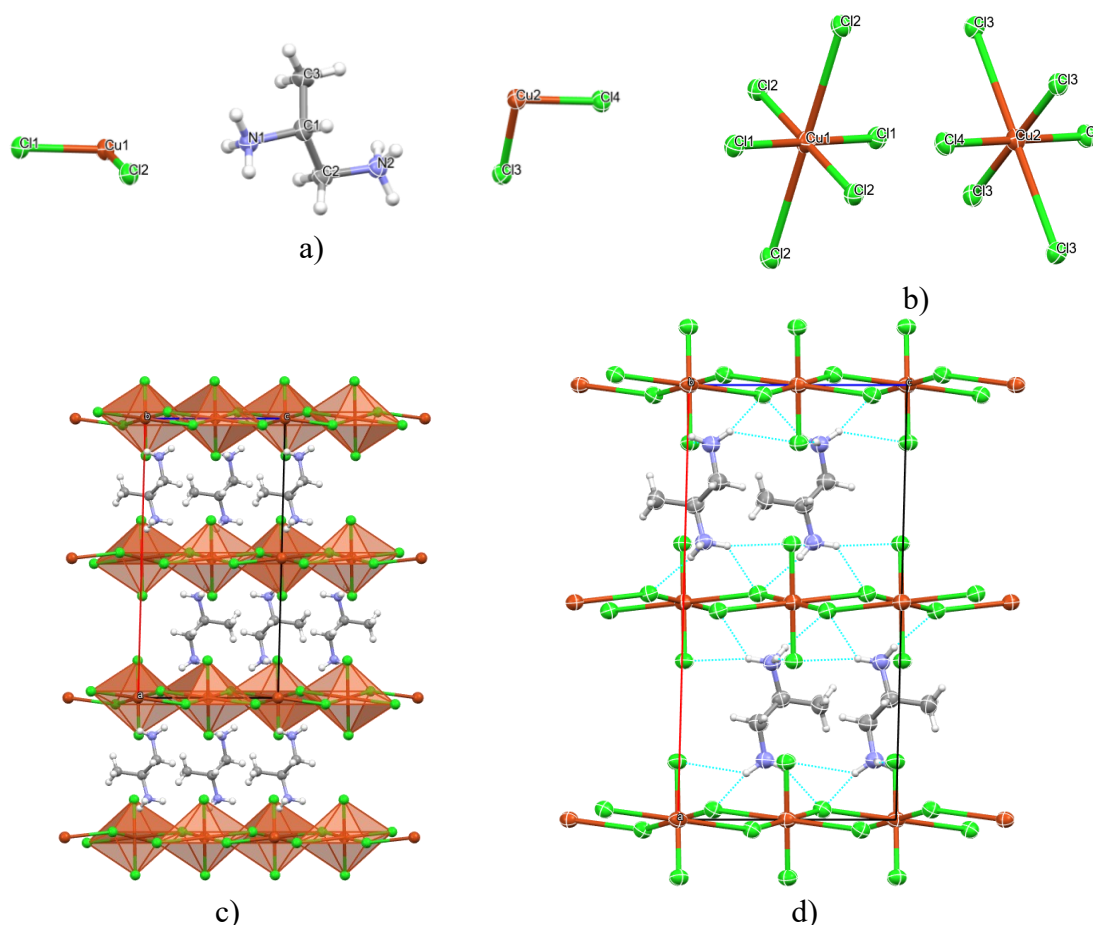
4.1. Propan-1,2-diamonijevi klorokuprati(II)

Reakcijom *rac*-propan-1,2-diamina i bakrovog(II) klorida u množinskom omjeru 1:1 uz dodatak klorovodične kiseline uspješno je pripremljen čisti (*rac*-DAP)[CuCl₄] u vrlo dobrom iskorištenju. Modifikacijom sintetskih uvjeta, pri povećanom udjelu klorovodične kiseline u reakcijskoj smjesi, priređen je spoj *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O kao čista faza, u obliku crvenih igličastih kristalića, kako je opisano u poglavlju 3.2.1. Iz matičnica preostalih nakon izolacije (*rac*-DAP)[CuCl₄], dobivena je i vrlo mala količina žutih kristalića za koje je rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno da odgovaraju spoju *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀. Pokušaji pripreve većih količina ovog spoja otopinskom sintezom nisu bili uspješni, te je pristupljeno mehanokemijskoj sintezi. Mehanokemijskim postupkom ovaj je spoj uspješno pripremljen kao čista faza na dva načina, reakcijom bezvodnog bakrovog(II) klorida i *rac*-propan-1,2-diamin dihidroklorida (u omjeru 1:4) te reakcijom (*rac*-DAP)[CuCl₄] i *rac*-propan-1,2-diamonijevog klorida u omjeru 1:3.

Kada je *rac*-propan-1,2-diamin zamijenjen *R*-propan-1,2-diaminom uspješno je pripremljen (*R*-DAP)[CuCl₄] u zadovoljavajućem iskorištenju klasičnom otopinskom sintezom na način opisan u poglavlju 3.2.1. Spoj *R*-(DAP)₄CuCl₁₀ uspješno je pripremljen mehanokemijskom sintezom u obliku kristalnog praha, na način koji je opisan u poglavlju 3.3. Primjenom reakcijskih uvjeta pri kojima je sintetiziran *rac*-(DAP)₃(H₂O)₃(CuCl₆)₃ nije bilo moguće pripremiti analogni spoj *R*-(DAP)₃(H₂O)₃(CuCl₆)₃.

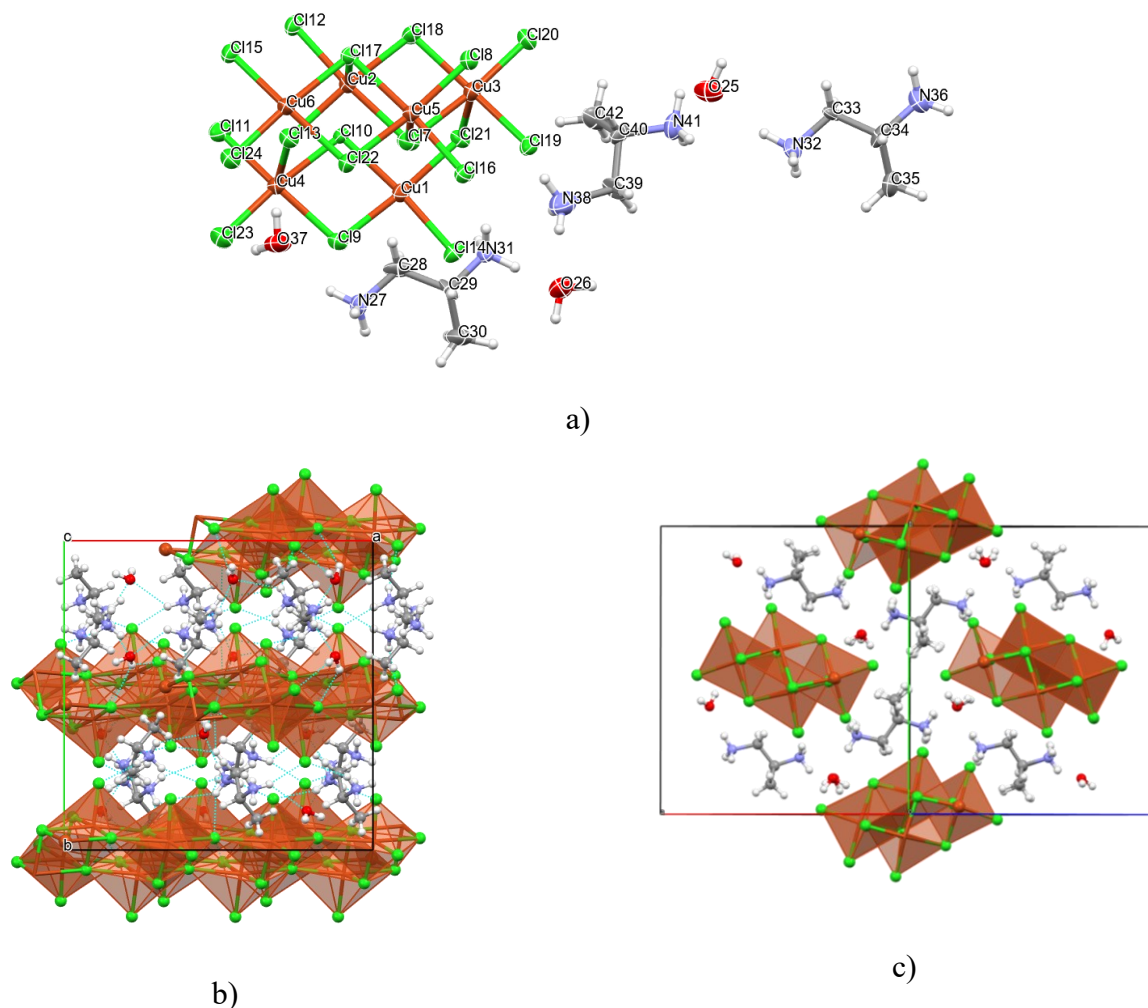
(*Rac*-DAP)[CuCl₄] kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi *P*2₁/*c* (tablica D1). Asimetrična jedinka spoja prikazana je na slici 14a) i uključuje jedan diamonijev kation i dvije kristalografski neovisne polovice [CuCl₄]²⁻ jedinki. U kristalnoj strukturi spoja, [CuCl₄]²⁻ jedinice međusobno se udružuju tvoreći beskonačne slojeve. Kationi Cu²⁺ u takvim se slojevima nalaze se u deformiranom oktaedarskom okruženju kloridnih aniona (slika 14b)), pri čemu razlikujemo tri seta Cu–Cl udaljenosti ($d_{\text{ekv}}(\text{Cu1–Cl1}) = 2,2823(8) \text{ \AA}$; $d_{\text{ekv}}(\text{Cu1–Cl2}) = 2,2850(8) \text{ \AA}$; $d_{\text{aks}}(\text{Cu1–Cl2}) = 3,2836(1) \text{ \AA}$; $d_{\text{ekv}}(\text{Cu2–Cl3}) = 2,3089(8) \text{ \AA}$; $d_{\text{ekv}}(\text{Cu2–Cl4}) = 2,2578(8) \text{ \AA}$; $d_{\text{aks}}(\text{Cu2–Cl3}) = 3,2693(1) \text{ \AA}$). *Rac*-propan-1,2-diamonijevi kationi smještaju se između tetraklorokupratnih slojeva, te su povezani s njima vodikovim vezama tipa N–H⋯Cl (slika 14. c) i d); tablica D6). Uzevši u obzir navedene strukturne karakteristike, ovaj spoj pripada

slojevitim (2D) hibridnim halogenometalatima. Nadalje, s obzirom na pomak susjednih anorganskih slojeva, ovaj spoj se razvrstava u Dion-Jacobsonove faze.



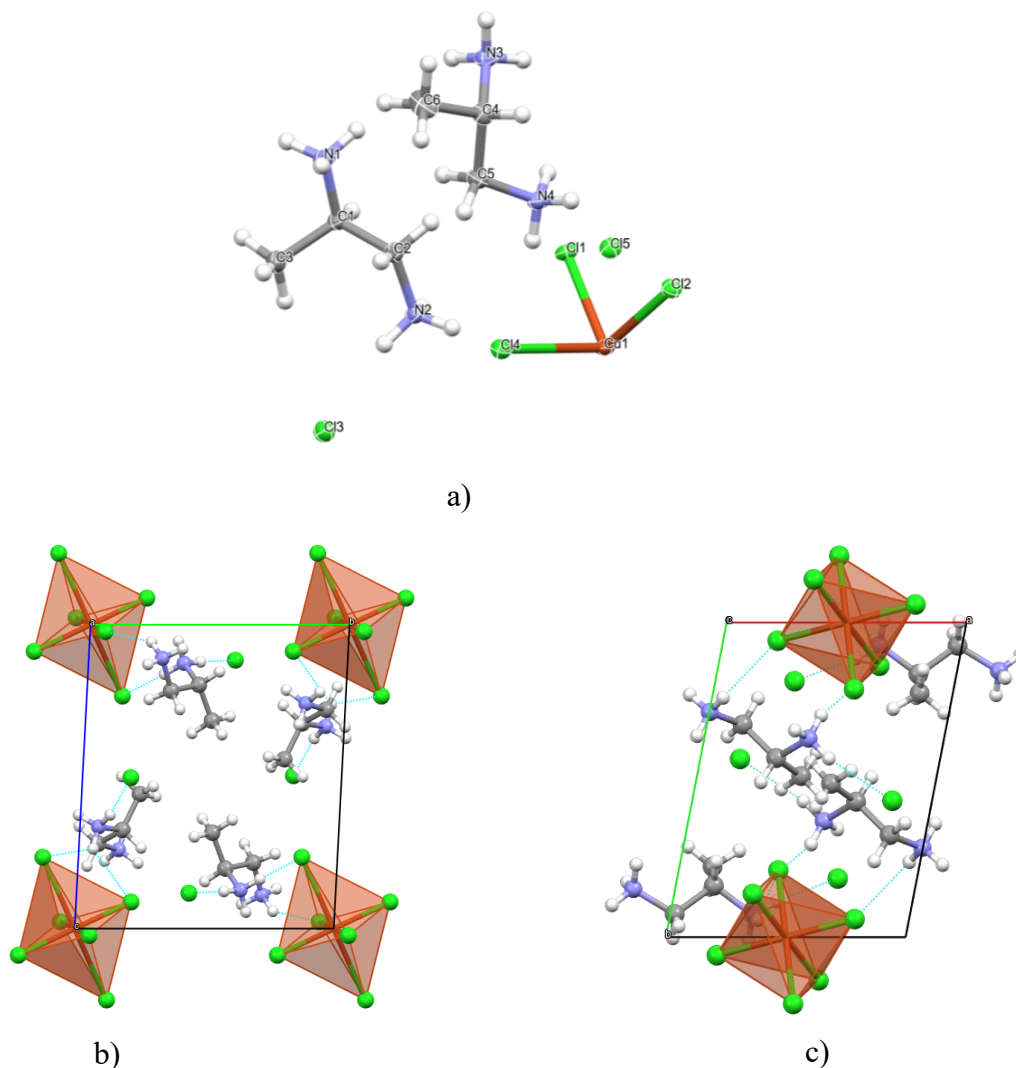
Slika 14. a) Asimetrična jedinka spoja (*rac*-DAP)[CuCl₄]; b) deformirane (izdužene) oktaedarske jedinice u strukturi; c) i d) fragmenti kristalne strukture (*rac*-DAP)[CuCl₄].

Spoj *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi *P*₂₁/*c* (tablica D1). Asimetrična jedinka uključuje tri kristalografski neovisna *rac*-propan-1,2-diamonijeva kationa, [Cu₆Cl₁₈]⁶⁻ jedinku, te tri molekule vode (slika 15a)). Kationi Cu²⁺ u [Cu₆Cl₁₈]⁶⁻ jedinki nalaze se u deformiranom oktaedarskom okruženju kloridnih aniona. [Cu₆Cl₁₈]⁶⁻ jedinice se u strukturi međusobno udružuju u beskonačne lance, koji se povezuju s *rac*-propan-1,2-diamonijevim kationima i molekulama vode mrežom N–H⋯O, N–H⋯Cl vodikovih veza (tablica D8). S obzirom na strukturne karakteristike, ovaj spoj pripada jednodimenzijskim (1D) halogenometalatima.



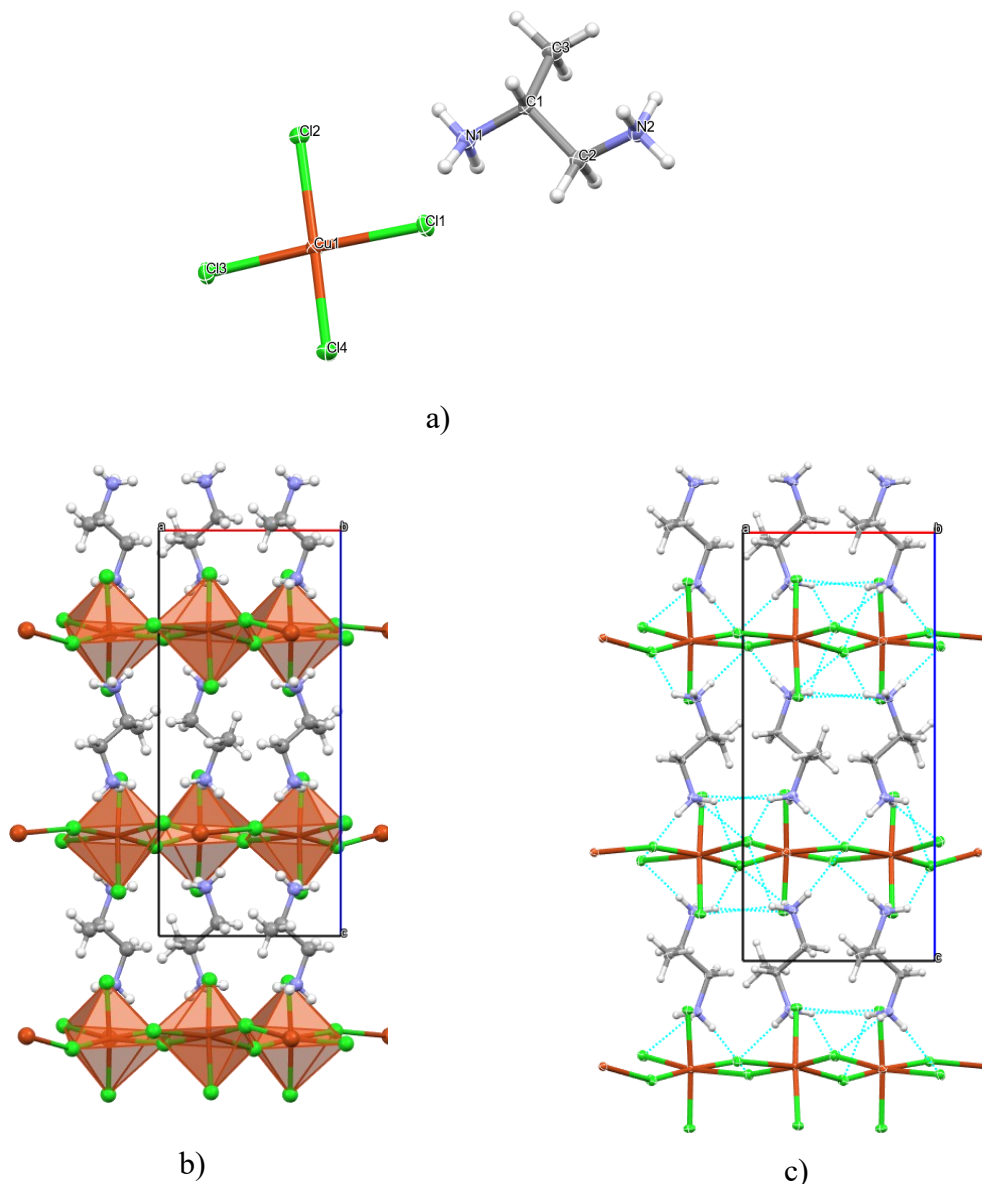
Slika 15. a) Asimetrična jedinka spoja $rac\text{-(DAP)}_3[\text{CuCl}_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; b) i c) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CuCl}_6)_3$. U prikazu po a) elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Spoj $rac\text{-(DAP)}_4\text{CuCl}_{10}$ kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{1}$ (tablica D1). Asimetrična jedinka spoja sadrži dva rac -propan-1,2-diamonijeva kationa, polovicu $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ jedinice te dva kloridna aniona. U kristalnoj strukturi $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ jedinice deformirane (izdužene) oktaedarske građe povezuju se s diamonijevim kationima i kloridnim anionima mrežom vodikovih veza $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ (tablica D10).



Slika 16. a) Asimetrična jedinka spoja $rac\text{-(DAP)}_4\text{CuCl}_{10}$; b) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)}_4\text{CuCl}_{10}$ duž a -osi; c) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)}_4\text{CuCl}_{10}$ duž c -osi. U prikazu po a) elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

$(R\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ kristalizira u rompskom sustavu u kiralnoj prostornoj grupi $P2_12_12_1$ (tablica D2). Asimetrična jedinka spoja uključuje $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ jedinku te R -propan-1,2-diamonijev kation. Struktura je usporediva s onom $(rac\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. I ovdje kao i u slučaju $(rac\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ jedinice se udružuju u beskonačne slojeve između kojih se smještaju R -propan-1,2-diamonijevi kationi. Ovaj spoj pripada dvodimenzijским (2D) hibridnim organsko-anorganskim halogenometalima, te se ubraja u Dion-Jacobsonove faze.



Slika 17. a) Asimetrična jedinka spoja $(R\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$; b) i c) fragmenti kristalne strukture $(R\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$. U prikazu po a) elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

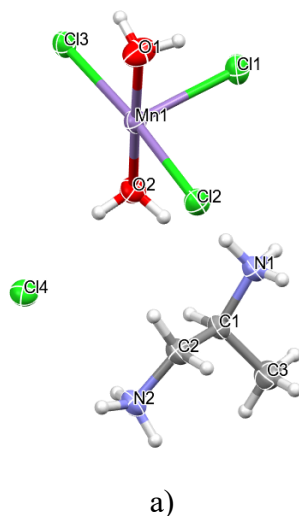
U IR spektrima $(rac\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ (slika D11) i $(R\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ (slika D12) vidljiva je široka vrpca u području $3250\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, koja se pripisuje istežanjima N-H i C-H veza. U IR spektrima $rac\text{-}(\text{DAP})_4[\text{CuCl}_{10}]$ i $R\text{-}(\text{DAP})_4[\text{CuCl}_{10}]$ (slika D19) široka vrpca istežanja koja se pripisuje istežanjima C-H i N-H veza uočava se u području $3250\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$. U IR spektru $rac\text{-}(\text{DAP})_3[\text{CuCl}_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (slika D13) vidljiva je vrlo široka vrpca u spektralnom području $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje istežanju O-H, N-H i C-H veze. Vrpce savijanja N-H veze i C-H veza te vrpce istežanja C-N veze u IR spektrima $(rac\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$ i $(R\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$, $rac\text{-}$

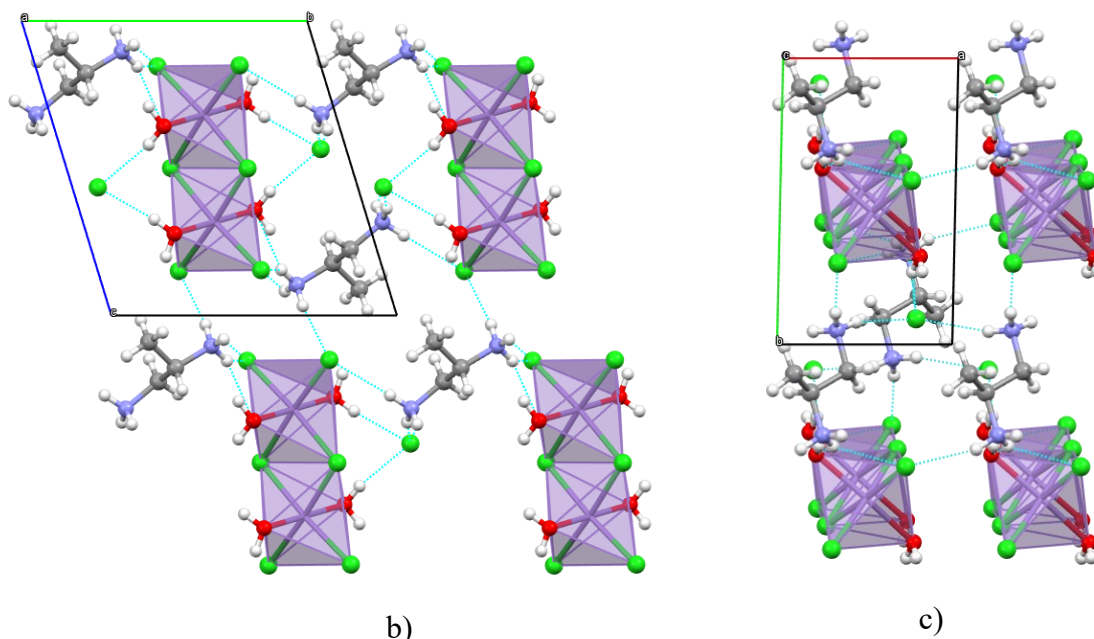
(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O i *rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀] nalaze se pri međusobno bliskim valim brojevima: 1054 cm⁻¹, 1023 cm⁻¹ i 1033 cm⁻¹.

Na DSC krivuljama *rac*-DAP[CuCl₄] (slika D23), *R*-DAP[CuCl₄] (slika D24), *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ (slika D26) i *R*-(DAP)₄CuCl₁₀ (slika D27) vidljivo je da se termički raspad navedenih spojeva odvija u dva endotermna koraka. DSC krivulja *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O (slika D25) ukazuje na termički raspad navedenog spoja u tri endotermna koraka od kojih prvi korak raspada, u kojemu se ukupna masa uzorka umanjila za 4,16%, odgovara gubitku tri molekule vode iz *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O ($w(\text{H}_2\text{O}, \text{rac}-(\text{DAP})_3[\text{CuCl}_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_{\text{teo}} = 4,15\%$). Termički raspad *rac*-DAP[CuCl₄] započinje pri približno 140 °C, *R*-DAP[CuCl₄] pri otprilike 170 °C, *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O pri približno 140 °C, a termički raspad *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ i *R*-(DAP)₄CuCl₁₀ pri približno 170 °C.

4.2. Propan-1,2-diamonijevi halogenomanganati(II)

Reakcijom *rac*-propan-1,2-diamina i manganovog(II) klorida u množinskom omjeru 1:1 uz dodatak klorovodične kiseline uspješno je pripremljen čisti *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ u iskorištenju od ≈ 60%. Ovaj je spoj također uspješno pripremljen i mehanokemijskom sintezom pri čemu je kao polazni spoj korišten bezvodni manganov(II) klorid. Kada je umjesto *rac*-propan-1,2-diamina upotrijebljen *R*-propan-1,2-diamin uspješno je pripremljen spoj za kojeg se na temelju termogravimetrijske analize i IR spektroskopije može pretpostaviti da je usporedivog sastava kao i *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂.





Slika 18. a) Asimetrična jedinka $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$; b) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ duž a -osi; c) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ duž c -osi. U prikazu po a) elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Spoj $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi $P-1$ (tablica D3). Asimetričnu jedinku ove strukture čini polovica dinuklearne $[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ jedinice, kloridni anion te jedan rac -propan-1,2-diamonijev kation (slika 18.). U dinuklearnim $[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ jedinkama svaki atom mangana ostvaruje koordinacijski broj šest, pri čemu je svaki manganov kation koordiniran s četiri kloridna aniona i dva kisikova atoma molekula vode. Zanimljivo je primijetiti kako su unutar koordinacijske sfere veze Mn–O značajno kraće od Mn–Cl veza, tako se koordinacija može opisati kao deformirana oktaedarska. Dinuklearne $[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ jedinice povezuju se s kloridnim anionima i rac -propan-1,2-diamonijevim kationima mrežom vodikovih veza N–H \cdots Cl, N–H \cdots O, O–H \cdots Cl i O–H \cdots N; tablica D14. Prema strukturnim karakteristikama, ovaj spoj pripada skupini 0D HAOH.

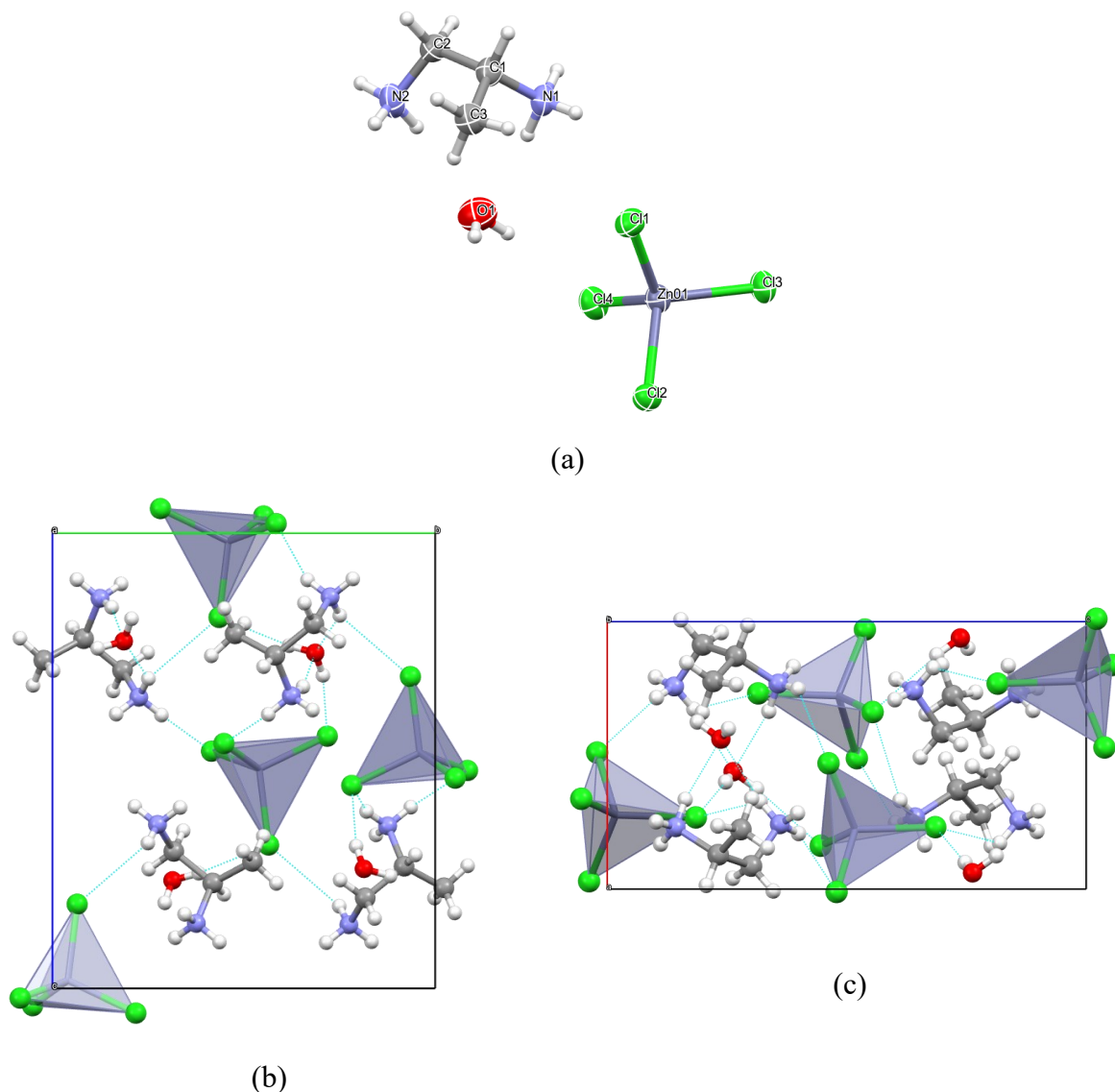
U IR spektrima $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ (prepremljenog otopinskom (slika D14), i mehanokemijskom sintezom (slika D21)) i $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ (slika D15) vidljiva je široka vrpca u području $3570\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ koja se pripisuje istezanjima O–H, N–H i C–H veza. Vrpce koje odgovaraju savijanju N–H veze, savijanju C–H veza te vrpce istezanja C–N veze u

IR spektrima $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ pripremljenog otopinskom sintezom i $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ javljaju se pri valnim brojevima 1067 cm^{-1} i 1032 cm^{-1} .

Na DSC krivulji $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ (slika D28) vidljivo je da termički raspad navedenog spoja započinje pri $\approx 70\text{ }^\circ\text{C}$ te da se odvija u četiri endotermna koraka, od kojih se isključivo dva mogu razlučiti na TG krivulji. U prvom koraku termičkog raspada ukupna masa uzorka smanjila se za 11,03% te se ovom koraku može pripisati gubitak četiri molekule vode iz $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ($w(\text{H}_2\text{O}, rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2)_{\text{teo}} = 11,66\%$). Na DSC krivulji $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ (slika D25) može se uočiti više endotermnih koraka termičkog raspada koji započinje pri $\approx 40\text{ }^\circ\text{C}$. Međutim, moguće razlučiti samo tri koraka na TG krivulji. Smanjenje ukupne mase uzorka $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ u iznosu od 5,98% može se pripisati „izlasku“ dvije molekule vode iz navedenog spoja ($w(\text{H}_2\text{O}, R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2)_{\text{teo}} = 5,83\%$).

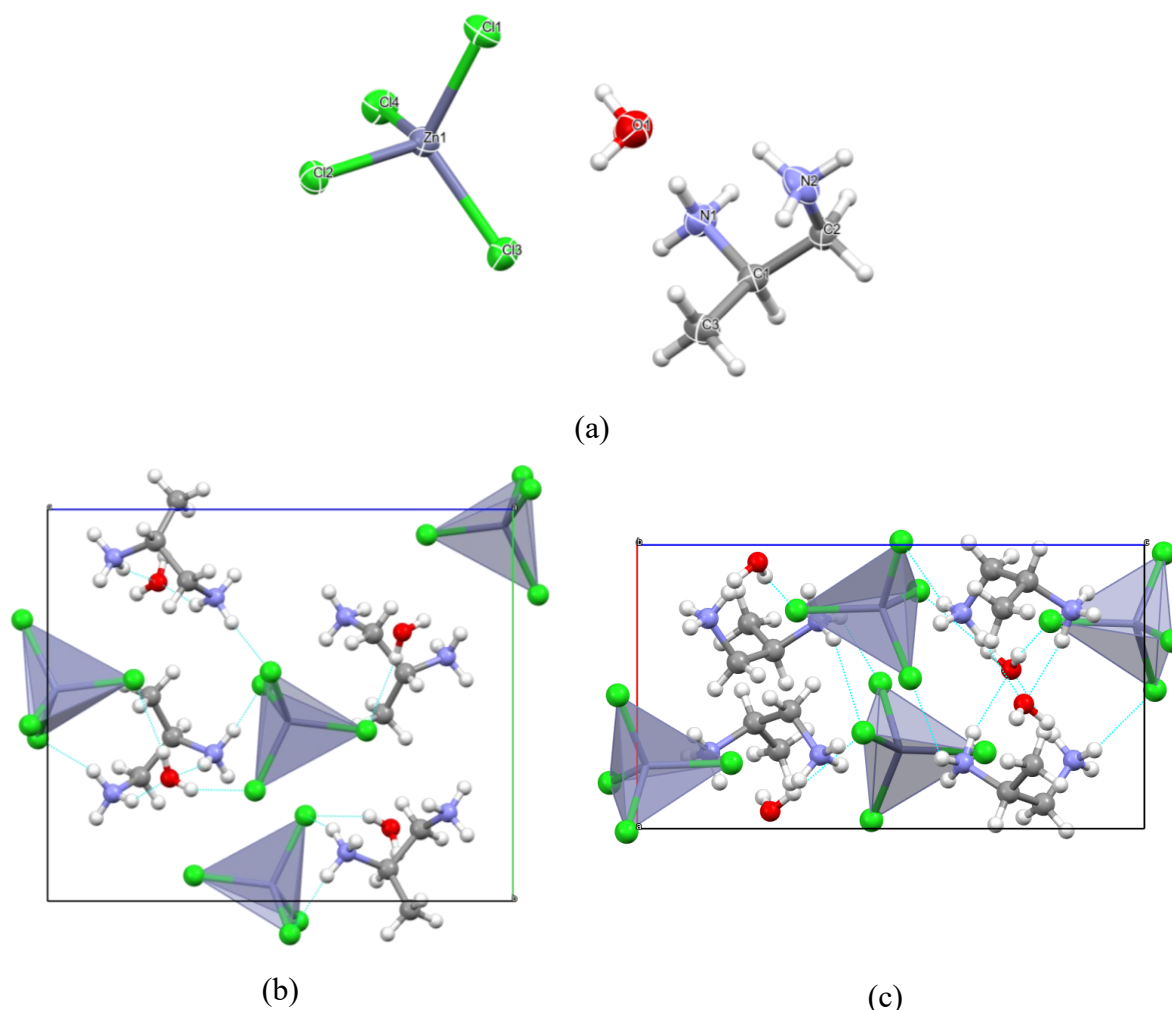
4.3. Propan-1,2-diamonijevi klorocinkati(II)

Reakcijom rac -propan-1,2-diamina i cinkovog(II) klorida heksahidrata u množinskom omjeru 1:1 uz dodatak klorovodične kiseline otopinskom je sintezom uspješno je pripremljen čisti $rac\text{-(DAP)}[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ u izvrsnom iskorištenju od $\approx 90\%$. Ovaj je spoj također uspješno pripremljen i mehanokemijskom sintezom iz cinkovog(II) klorida i rac -propan-1,2-diaminijevog klorida u množinskom omjeru 1:1. Kada je umjesto rac -propan-1,2-diamina upotrijebljen R -propan-1,2-diamin otopinskom je sintezom uspješno je pripremljen čisti $R\text{-(DAP)}[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ u izvrsnom iskorištenju od $\approx 90\%$.



Slika 19. a) Asimetrična jedinka $rac\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ b) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ duž a -osi; c) kristalna struktura $rac\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ duž b -osi. U prikazu po a) elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

$Rac\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalizira u ortorompskom sustavu u prostornoj grupi $P2_12_12_1$ (tablica D4) kao racemični sraslac. Asimetrična jedinka sadrži jedan tetraklorocinkatni(II) anion tetraedarske građe, jedan rac -propan-1,2-diamonijev kation te molekulu kristalne vode. U kristalnoj se strukturi ZnCl_4^{2-} jedinice, $rac\text{-DAP}$ kationi i molekule vode povezuju kompleksnom mrežom vodikovih veza $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ (tablica D16).



Slika 20. a) Asimetrična jedinka $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ b) kristalna struktura $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ duž a -osi; c) kristalna struktura $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ duž b -osi. U prikazu po a) elipsoidi pomaka nevodikovih atoma prikazani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

$R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristalizira u ortorompskom sustavu u prostornoj grupi $P2_12_12_1$ (tablica D4). Asimetrična jedinka sadrži jedan tetraklorocinkatni(II) anion tetraedarske građe, jedan R -propan-1,2-diamonijev kation te molekulu kristalne vode. U kristalnoj se strukturi ZnCl_4^{2-} jedinice, rac -DAP kationi i molekule vode povezuju kompleksnom mrežom vodikovih veza $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ (tablica D18).

U IR spektrima $rac\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (prepremljenog otopinskom (slika D16) i mehanokemijskom sintezom (slika D22)) i $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (slika D17) vidljiva su široke

vrpce istezanja u području $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ te $33000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ koje se pripisuju istezanju N-H, O-H i C-H veza. Vrpce savijanja N-H veze i savijanja C-H veza u IR spektrima *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O i *R*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O nalaze se valnim brojevima $1569\text{ i }1494\text{ cm}^{-1}$ te $1570\text{ i }1494\text{ cm}^{-1}$.

Na DSC krivulji *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O (slika D30) mogu se uočiti tri endotermna koraka termičkog raspada, od kojih se prvi korak, za koji je na TG krivulji vidljivo smanjenje ukupne mase uzorka za 5,89%, može pripisati „izlasku“ vode iz *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O ($w(\text{H}_2\text{O}, \textit{rac}\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O})_{\text{teo}}=5,97\%$). Termički raspad navedenog spoja započinje pri približno 90°C . Na DSC krivulji *R*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O vidljiva su četiri endotermna koraka termičkog raspada od kojih je moguće razlučiti isključivo tri koraka na TG krivulji (slika D31). Termički raspad spoja započinje pri približno 70°C . Smanjenje ukupne mase uzorka za 5,96% u prvom koraku može se pripisati izlasku molekule vode iz spoja ($w(\text{H}_2\text{O}, \textit{R}\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O})_{\text{teo}}=5,97\%$).

§ 5. ZAKLJUČAK

U okviru ovoga diplomskog rada sintetizirani su i okarakterizirani u čvrstom stanju hibridni organsko-anorganski klorokuprati(II), kloromanganati(II) i klorocinkati(II) izvedeni iz racemičnog i *R*-enantiomera propan-1,2-diamina. Spojevi su pripremljeni klasičnom otopinskom sintezom i/ili mehanokemijskom sintezom. Struktura spojeva u čvrstom stanju određena je na temelju podataka difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Svi su spojevi dodatno okarakterizirani u čvrstom stanju difrakcijom rendgenskih zraka na praškastom uzorku, FT-IR spektroskopijom te termičkom analizom.

Klorokupratne(II) soli *rac*-propan-1,2-diamina pojavljuju se u obliku *rac*-(DAP)[CuCl₄], *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O i *rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀]. Klasičnom otopinskom sintezom pripremljeni su pri različitim uvjetima *rac*-(DAP)[CuCl₄] te *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O kao čiste faze, dok je *rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀] u manjim količinama dobiven iz matičnica. Mehanokemijskom sintezom moguće je bilo pripremiti *rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀] u čistome obliku i u kvantitativnom iskorištenju. Od klorokupratnih(II) soli *R*-propan-1,2-diamina priređene su (*R*-DAP)[CuCl₄] otopinskom sintezom, te *R*-(DAP)₄[CuCl₁₀] mehanokemijskom sintezom. Prema strukturnim karakteristikama *rac*-(DAP)[CuCl₄] i (*R*-DAP)[CuCl₄] pripadaju slojevitim (2D) hibridnim halogenometalata, *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O jednodimenzijskim (1D) halogenometalata, dok *rac*-(DAP)₄[CuCl₁₀] te *R*-(DAP)₄[CuCl₁₀] pripadaju diskretnim (0D) hibridnim organsko-anorganskim halogenometalata.

Kloromanganatne(II) soli *rac*-propan-1,2-diamina pripremljene su klasičnom otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u dobrom iskorištenju, a *R*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ pripremljen je otopinskom sintezom. Formula *R*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄] pretpostavljena je temeljem usporedbe IR spektara i termičke analize navedenog spoja s *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂. Spoj *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ prema strukturnim karakteristikama pripada skupini 0D hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata.

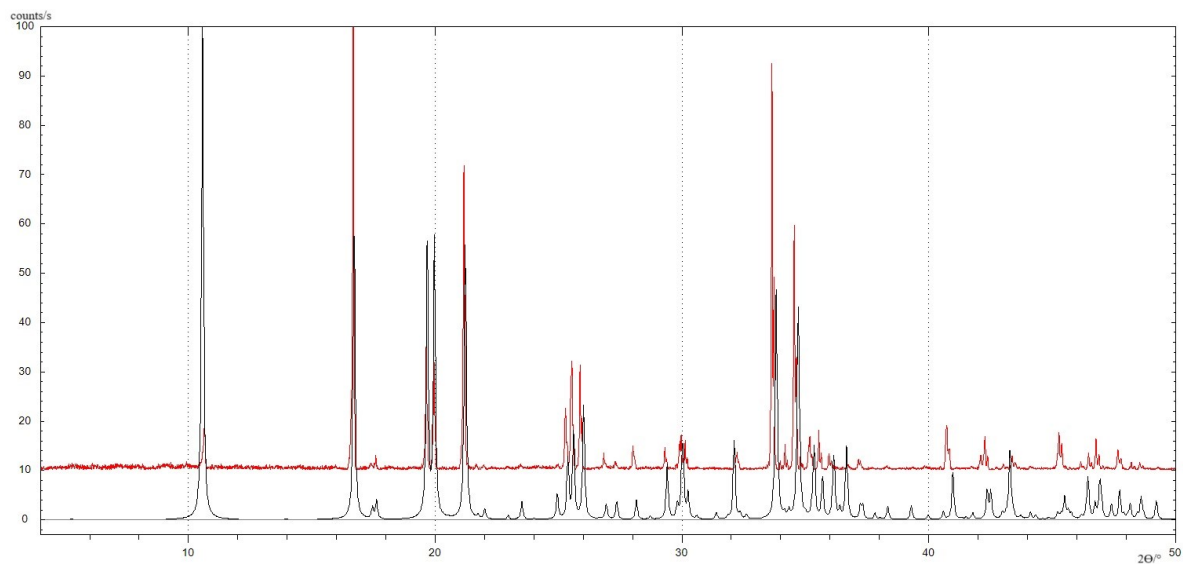
Klorocinkatne(II) soli *rac*-propan-1,2-diamina pripremljene su klasičnom otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u izvrsnom iskorištenju, a *R*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O pripremljen je otopinskom sintezom. Obje soli pripadaju skupini 0D hibridnih organsko-anorganskih halogenometalata.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

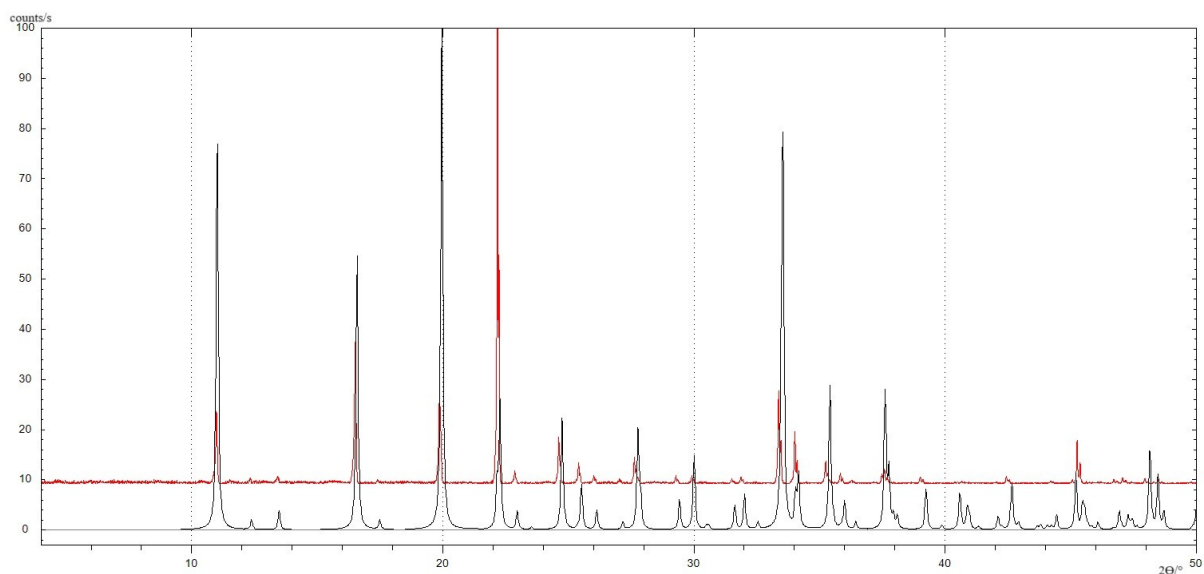
1. S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa and A. Khosla, *J Electrochem Soc*, **2018**, 165, B3137–B3156.
2. S. Sun, M. Lu, X. Gao, Z. Shi, X. Bai, W. W. Yu and Y. Zhang, *Advanced Science*, **2021**, 8.
3. M. I. Saidaminov, O. F. Mohammed and O. M. Bakr, *ACS Energy Lett*, **2017**, 2, 889–896.
4. F. Zhang, H. Lu, J. Tong, J. J. Berry, M. C. Beard and K. Zhu, *Energy Environ Sci*, **2020**, 13, 1154–1186.
5. M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky and C. Sanchez, *Adv Funct Mater*, **2018**, 28.
6. G. Dantelle, S. Beauquis, R. Le Dantec, V. Monnier, C. Galez and Y. Mugnier, *Small*, **2022**, 18.
7. Y. Gao, M. Choudhari, G. K. Such and C. Ritchie, *Chem Sci*, **2022**, 13, 2510–2527.
8. E. Topić and M. Rubčić, *Materials*, **2023**, 16.
9. K. Hakouk, O. Oms, A. Dolbecq, J. Marrot, A. Saad, P. Mialane, H. El Bekkachi, S. Jobic, P. Deniard and R. Dessapt, *J Mater Chem C Mater*, **2014**, 2, 1628–1641.
10. P. P. Das, V. Chaudhary, R. Kumar Singh, D. Singh and A. Aditya Bachchan, in *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, **2021**, vol. 47, pp. 3794–3801.
11. A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer and P. Mialane, *Chem Rev*, **2010**, 110, 6009–6048.
12. H. Lin, C. Zhou, Y. Tian, T. Siegrist and B. Ma, *ACS Energy Lett*, **2018**, 3, 54–62.
13. J. Casanova-Chafer, R. Garcia-Aboal, P. Atienzar, C. Bittencourt and E. Llobet, *Chemosensors*, **2021**, 9.
14. X. Han, Y. Zheng, S. Chai, S. Chen and J. Xu, *Nanophotonics*, **2020**, 9, 1787–1810.
15. J. A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo and J. R. González-Velasco, *Catalysts*, **2020**, 10.
16. M. Faghihnasiri, M. Izadifard and M. E. Ghazi, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 27059–27070.
17. Balaji Dhanabalan, Università degli Studi di Genova, **2020**, Dottorska disertacija
18. Y. Miao, Y. Chen, H. Chen, X. Wang and Y. Zhao, *Chem Sci*, **2021**, 12, 7231–7247.
19. E. Topić, P. Šenjug, D. Barišić, I. Lončarić, D. Pajić and M. Rubčić, *Cryst Growth Des*, **2023**, 23, 4262–4272.

20. M. Rubčić, M. Herak, L. Zagorec and D. Domazet Jurašin, *Inorg Chem*, **2024**, 63, 12218–12230.
21. J. Zhang, X. Yang, H. Deng, K. Qiao, U. Farooq, M. Ishaq, F. Yi, H. Liu, J. Tang and H. Song, *Nanomicro Lett*, **2017**, 9.
22. W. Ning and F. Gao, *Advanced Materials*, **2019**, 31.
23. I. Diaz, V. Fernandez, J.L. Martinez, L. Beyer, A. Pilz, U. Muller, *Z. Naturforsch. B*, **1998**, 53, 933
24. K. Halvorson and R. D. Willett, *Acta Crystallogr C*, **1988**, 44, 2071–2076.
25. N. Salah, B. Hamdi, N. Bouzidia and A. Ben Salah, *J Mol Struct*, **2017**, 1149, 414–425.
26. T. Li, R. Clulow, A. J. Bradford, S. L. Lee, A. M. Z. Slawin and P. Lightfoot, *Dalton Transactions*, **2019**, 48, 4784–4787.
27. K. Tichý, J. Beneš, W. Hälg and H. Arend, *Acta Crystallogr B*, **1978**, 34, 2970–2981.
28. W. Mao, J. Wang, X. Hu, B. Zhou, G. Zheng, S. Mo, S. Li, F. Long and Z. Zou, *J. Saudi Chem. Soc.*, **2020**, 24, 52–60.
29. W. T. A. Harrison, *Acta Crystallogr*, **2005**, 61.
30. N. Chihaoui, B. Hamdi, T. Dammak and R. Zouari, *J Mol Struct*, **2016**, 1123, 144–152.
31. G. Long, R. Sabatini, M. I. Saidaminov, G. Lakhwani, A. Rasmita, X. Liu, E. H. Sargent and W. Gao, *Nat Rev Mater*, **2020**, 5, 423–439.
32. K. Taniguchi, M. Nishio, N. Abe, P. J. Huang, S. Kimura, T. hisa Arima and H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 14350–14354.
33. <https://www.olexsys.org/> (datum pristupa 24. rujna 2024.)
34. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/mercury/> (datum pristupa 24. rujna 2024.)
35. <https://diffractwd.software.informer.com/> (datum pristupa 24. rujna 2024.)
36. <https://www.effemm2.de/spectragryph/> (datum pristupa 24. rujna 2024.)

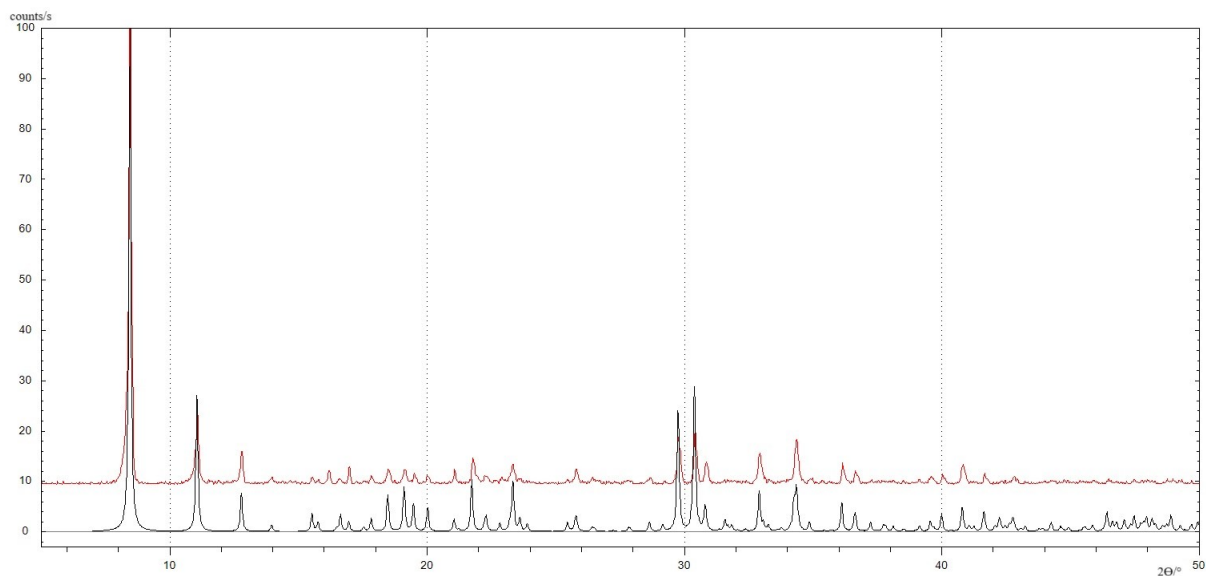
§ 7. DODATAK



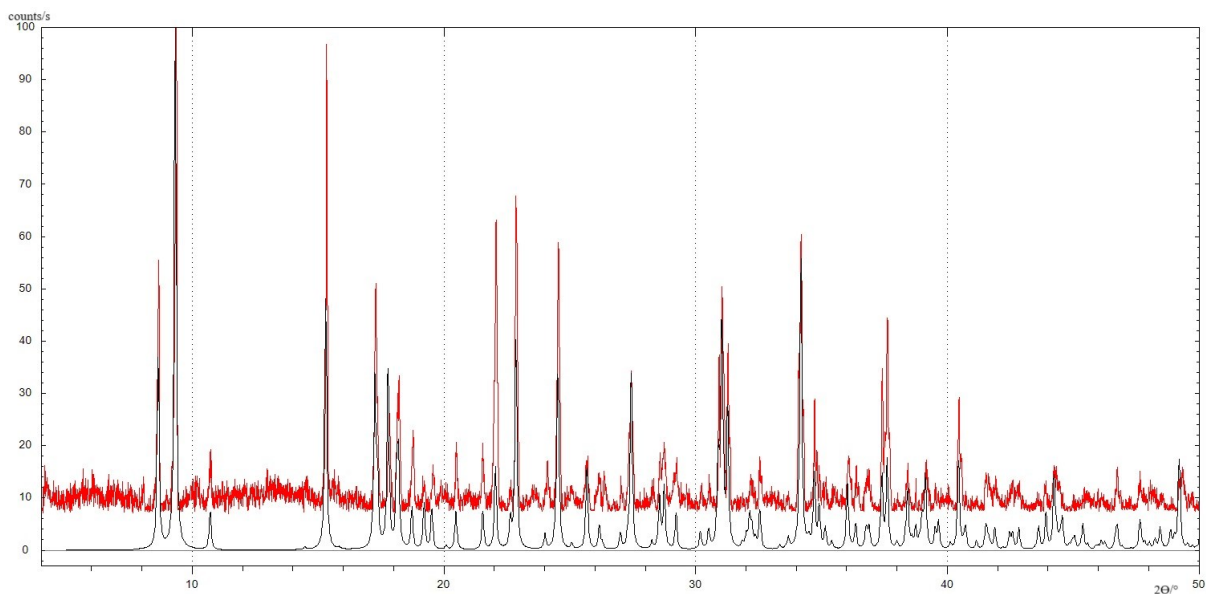
Slika D1. Usporedba difraktograma praha $(rac-DAP)[CuCl_4]$ priređenog otopinskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma praha $(rac-DAP)[CuCl_4]$ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



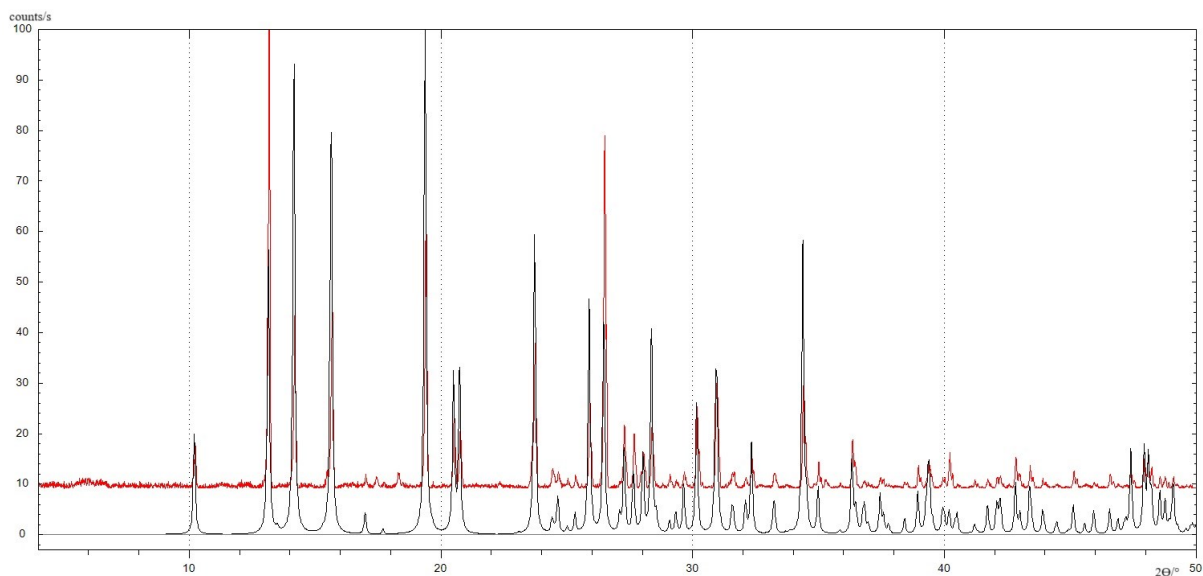
Slika D2. Usporedba difraktograma praha $(R-DAP)[CuCl_4]$ priređenog otopinskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma praha $(R-DAP)[CuCl_4]$ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



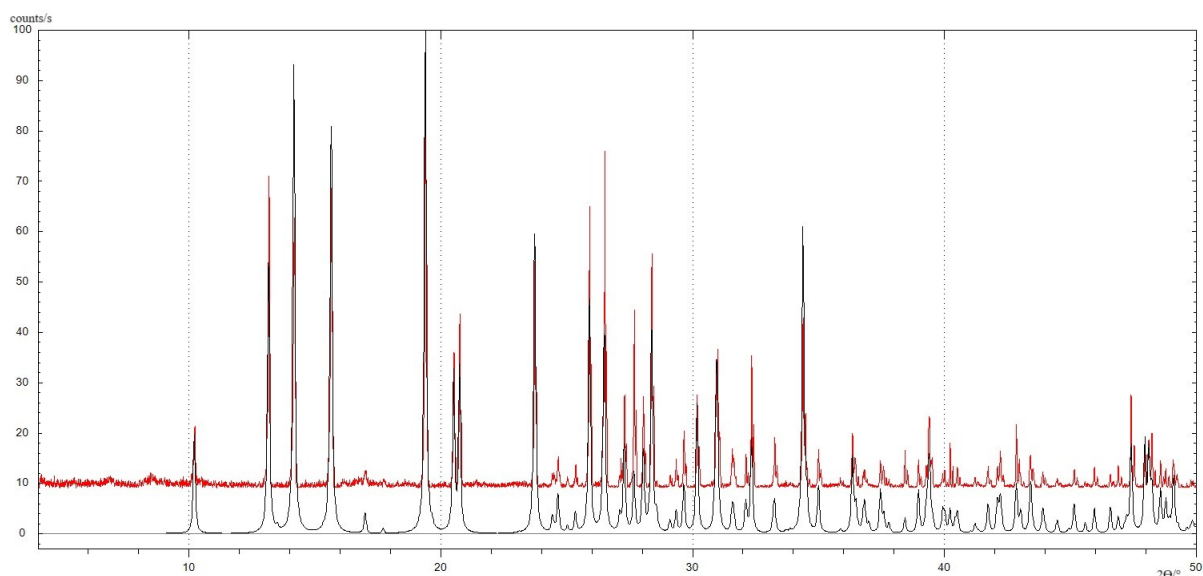
Slika D3. Usporedba difraktograma praha $rac-(DAP)_3[CuCl_6]_3 \cdot 3H_2O$ priređenog otopinskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma praha $rac-(DAP)_3[CuCl_6]_3 \cdot 3H_2O$ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



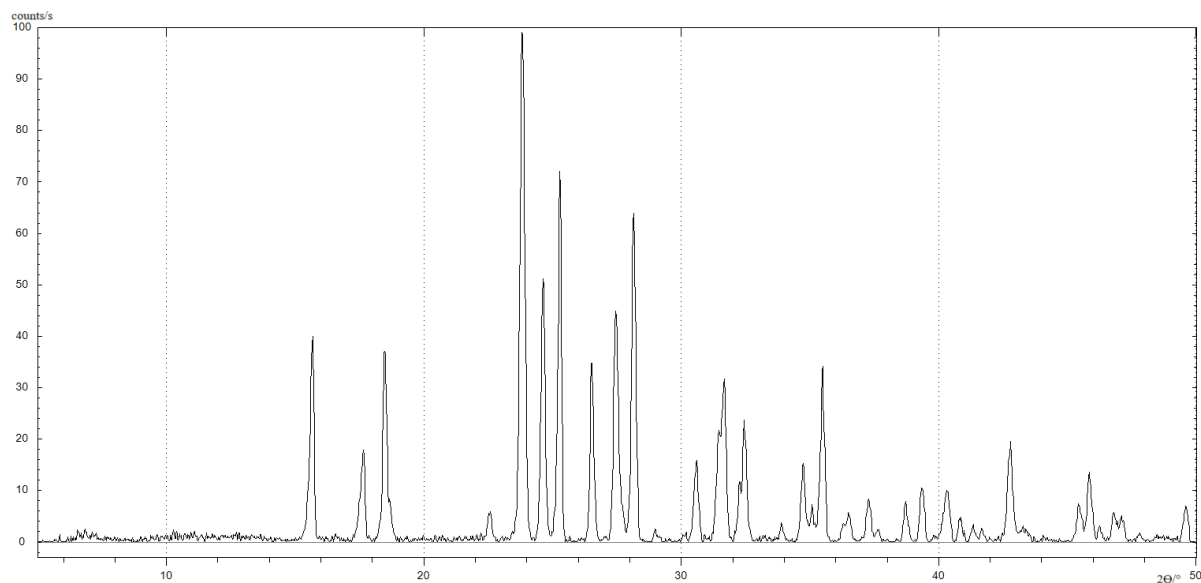
Slika D4. Usporedba difraktograma praha $rac-(DAP)_2[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]Cl_2$ priređenog otopinskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma praha $rac-(DAP)_2[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]Cl_2$ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



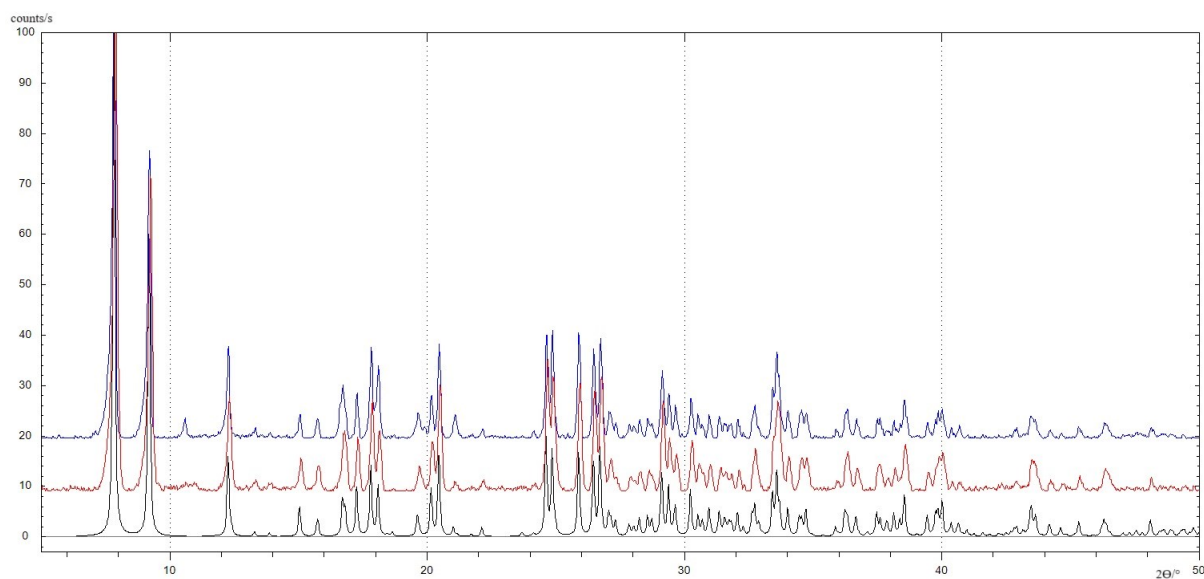
Slika D5. Usporedba difraktograma prahe *rac*-(DAP)[ZnCl₄] \cdot H₂O priređenog otopinskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma prahe *rac*-(DAP)[ZnCl₄] \cdot H₂O izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



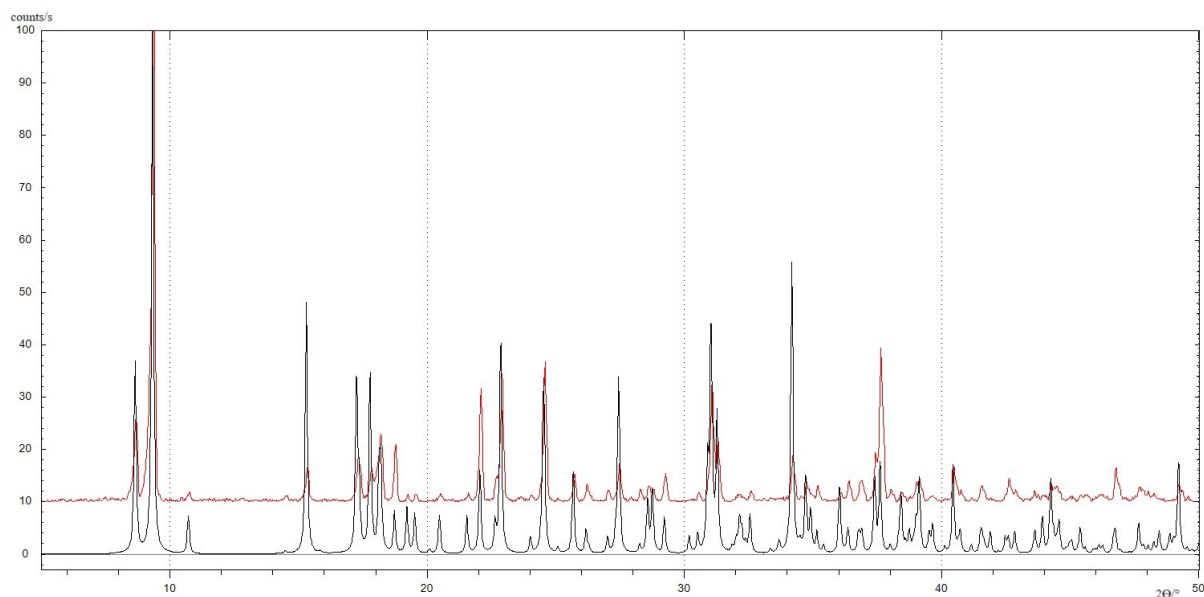
Slika D6. Usporedba difraktograma prahe R-(DAP)[ZnCl₄] \cdot H₂O priređenog otopinskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma prahe R-(DAP)[ZnCl₄] \cdot H₂O izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



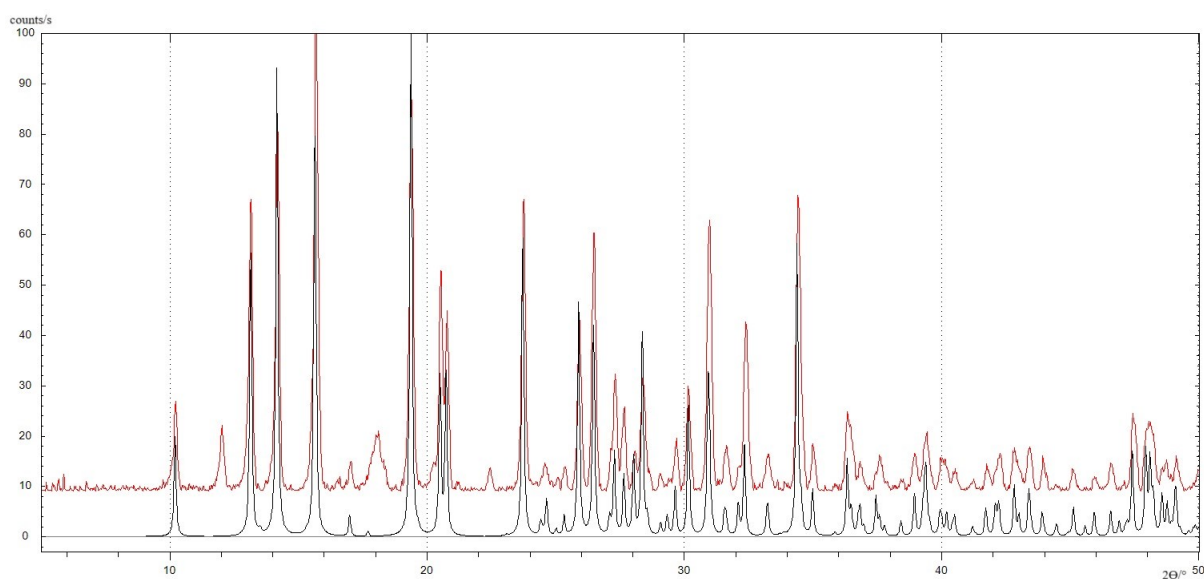
Slika D7. Difraktogram praha *rac*-1,2-DAP·2HCl



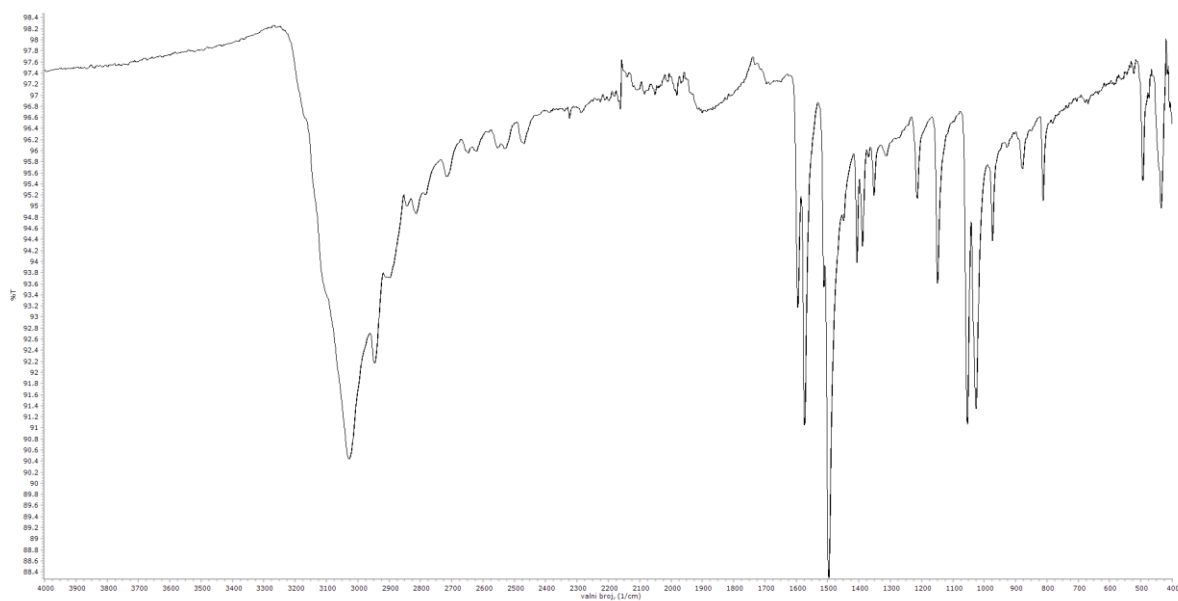
Slika D8. Usporedba difraktograma praha *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ priređenih mehanokemijskom sintezom (metoda 1 – crveno, metoda 2 - plavo) i simuliranog difraktograma praha *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



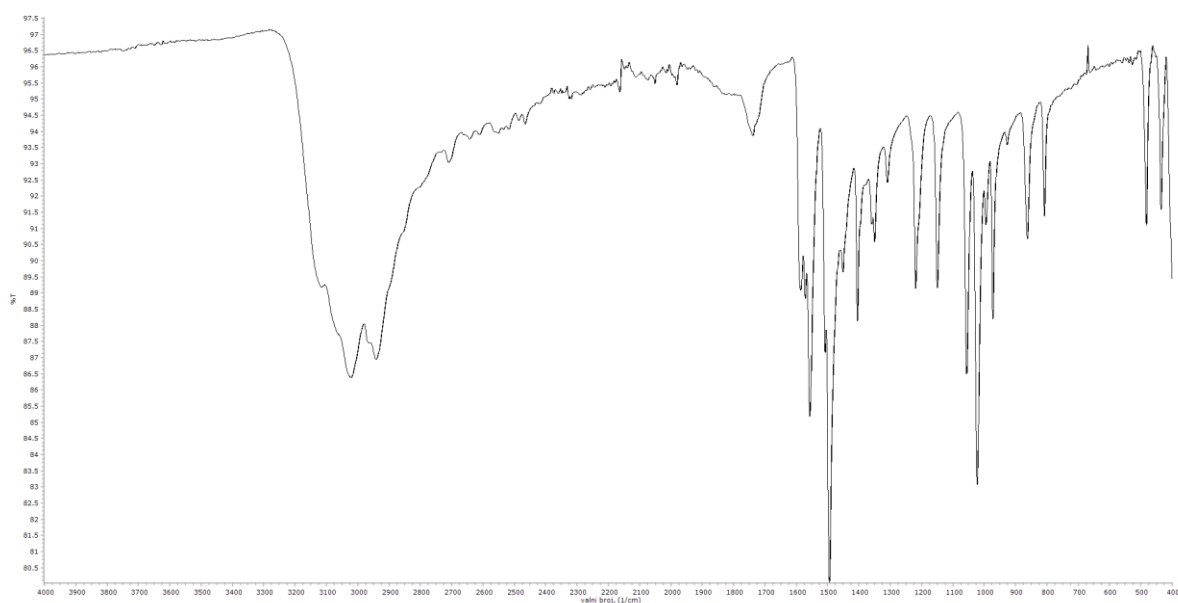
Slika D9. Usporedba difraktograma praha $rac-(DAP)_2[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]Cl_2$ priređenog mehanokemijskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma praha $rac-(DAP)_2[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]Cl_2$ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



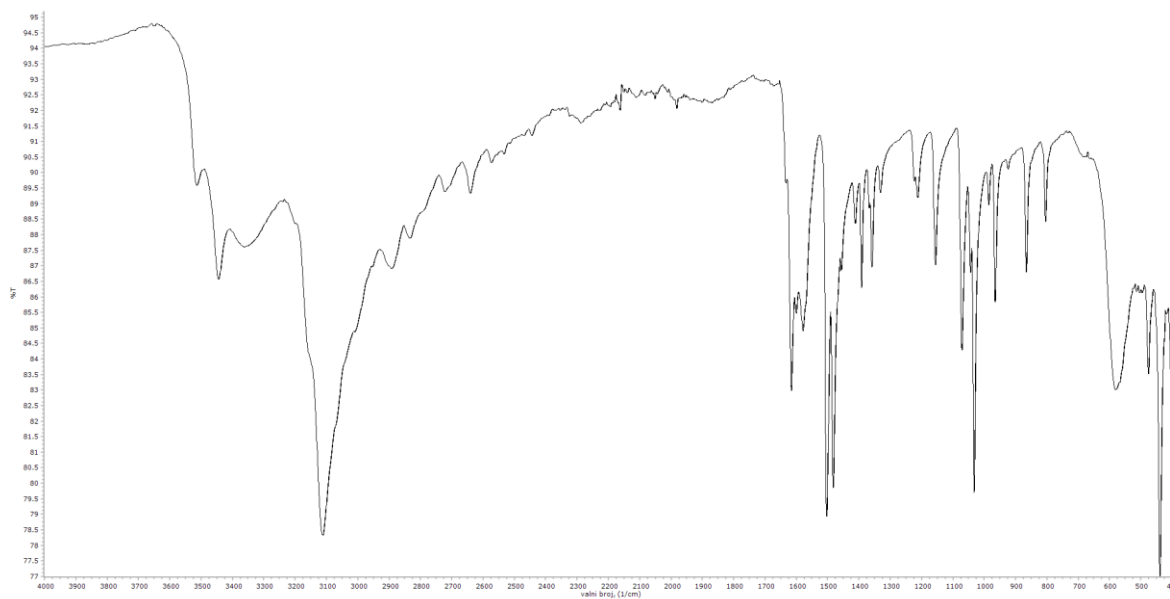
Slika D10. Usporedba difraktograma praha $rac-(DAP)[ZnCl_4] \cdot H_2O$ priređenog mehanokemijskom sintezom (crveno) i simuliranog difraktograma praha $rac-(DAP)[ZnCl_4] \cdot H_2O$ izračunatog na temelju podataka difrakcije rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (crno)



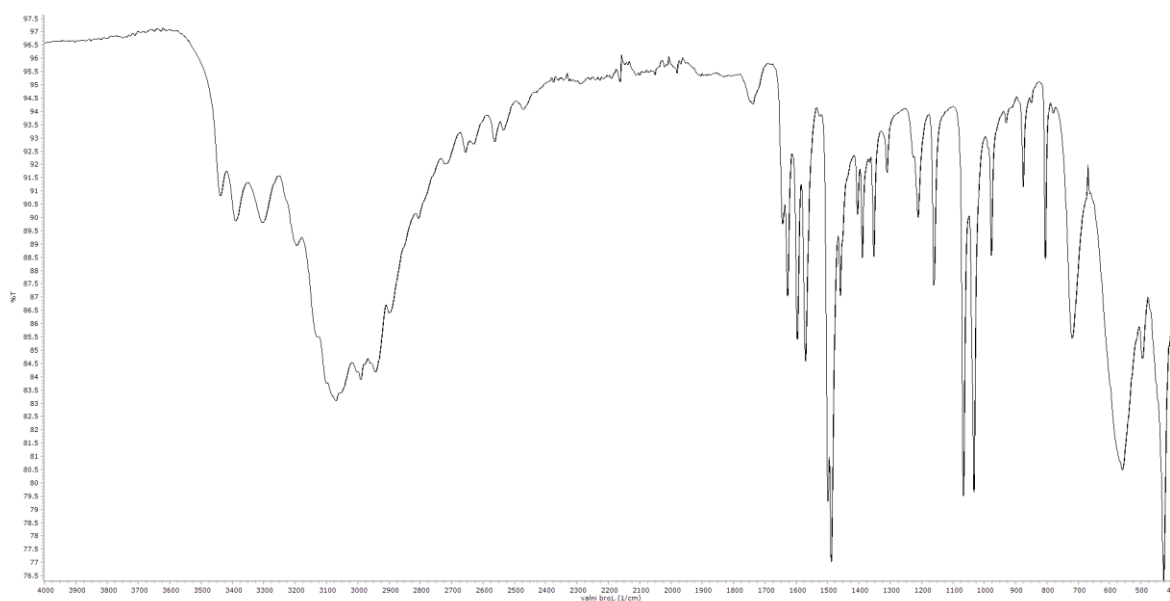
Slika D11. Infracrveni spektar (*rac*-DAP)[CuCl₄] priređenog otopinskom sintezom



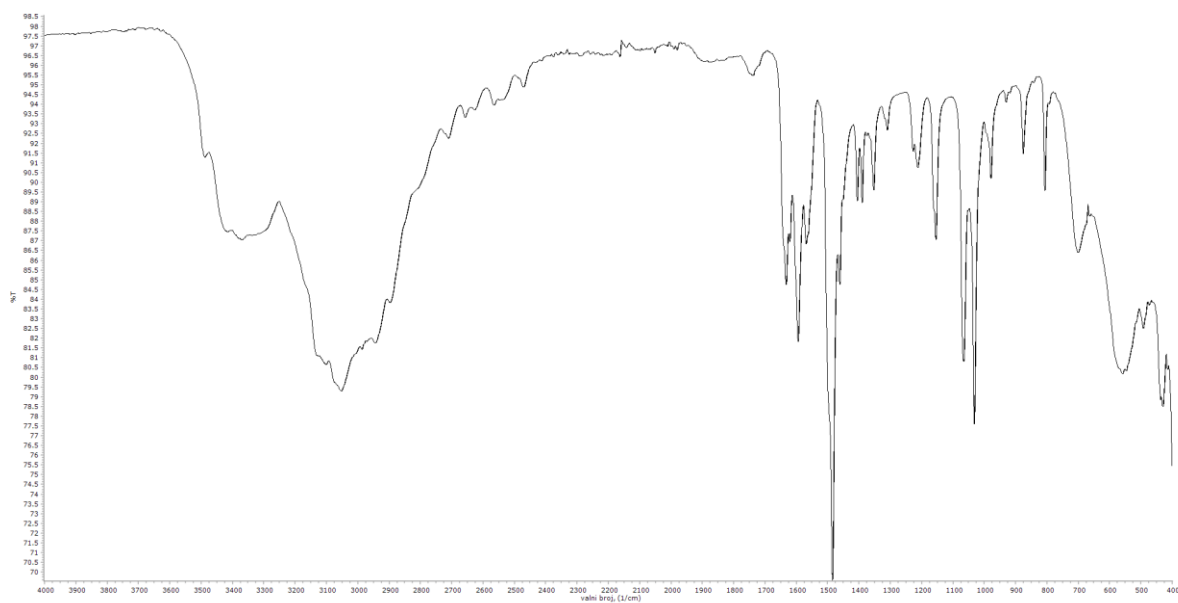
Slika D12. Infracrveni spektar (*R*-DAP)[CuCl₄] priređenog otopinskom sintezom



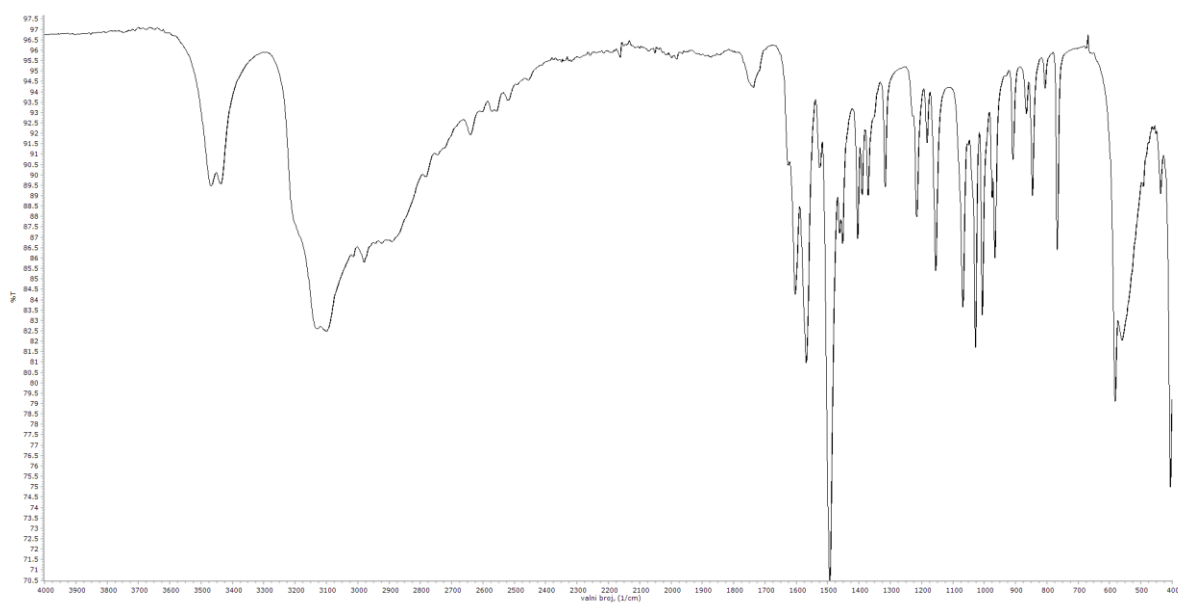
Slika D13. Infracrveni spektar $rac\text{-(DAP)}_3[\text{CuCl}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ priređenog otopinskom sintezom



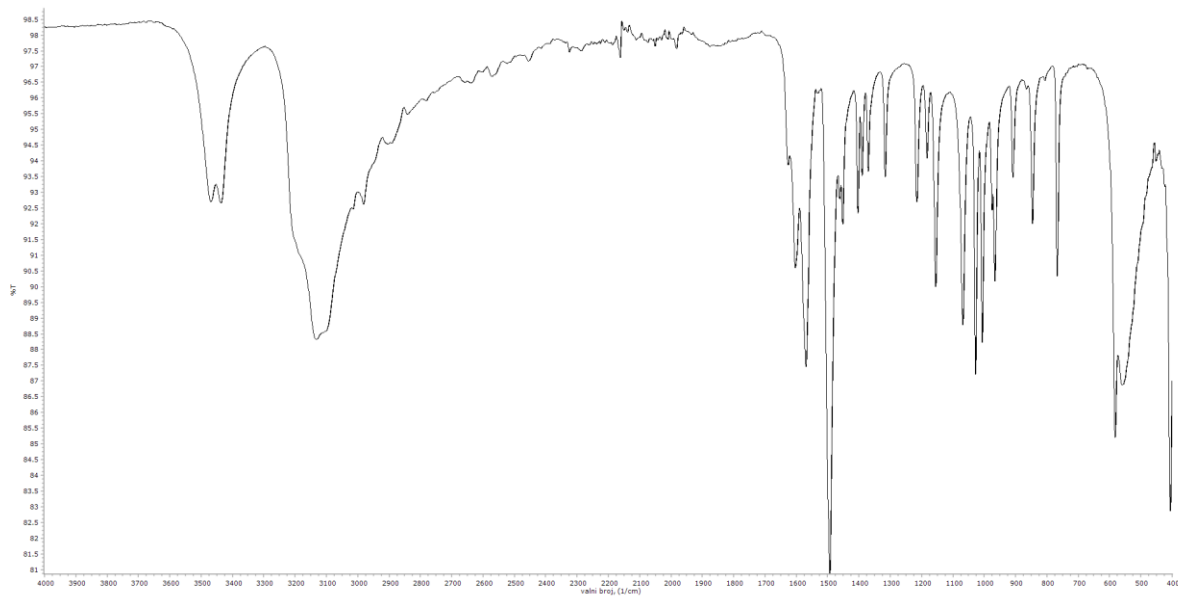
Slika D14. Infracrveni spektar $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ priređenog otopinskom sintezom



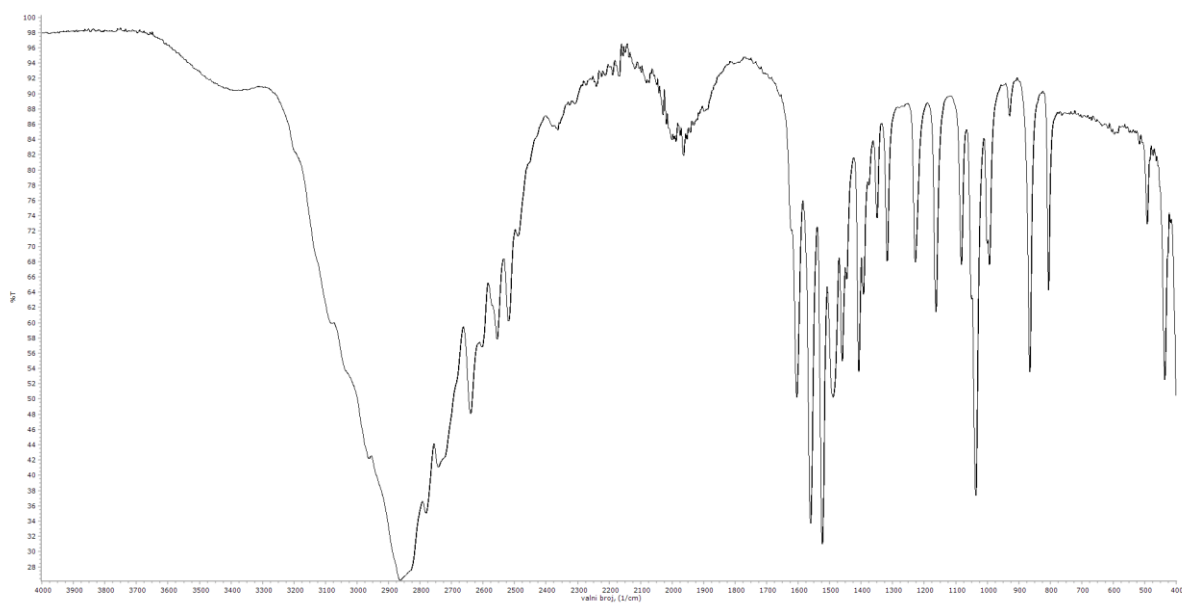
Slika D15. Infracrveni spektar $R\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ priređenog otopinskom sintezom



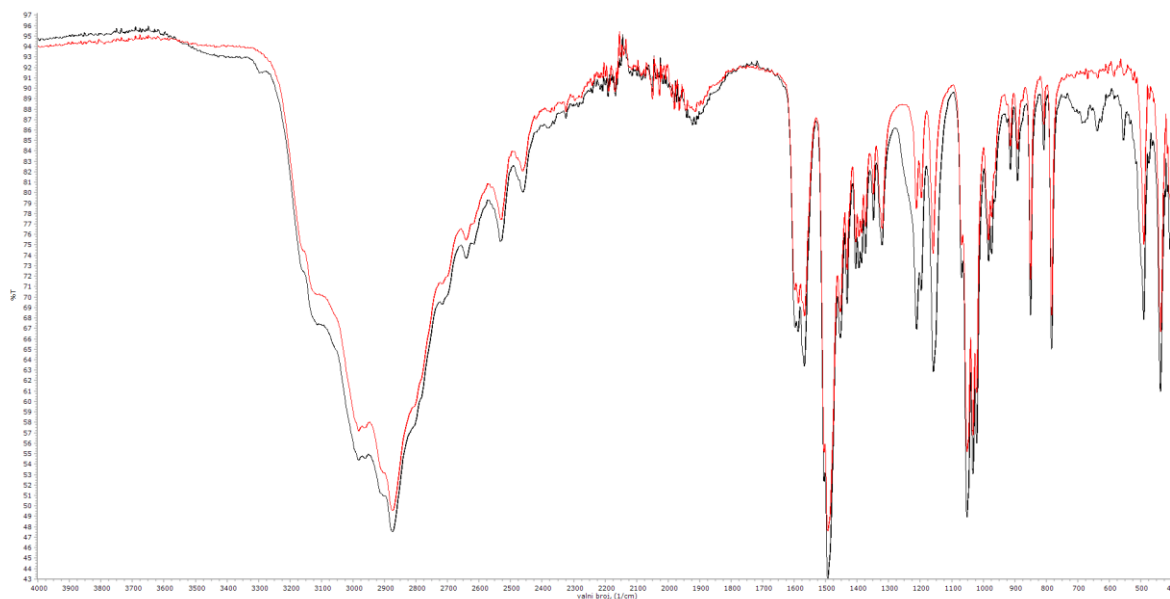
Slika D16. Infracrveni spektar $rac\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ priređenog otopinskom sintezom



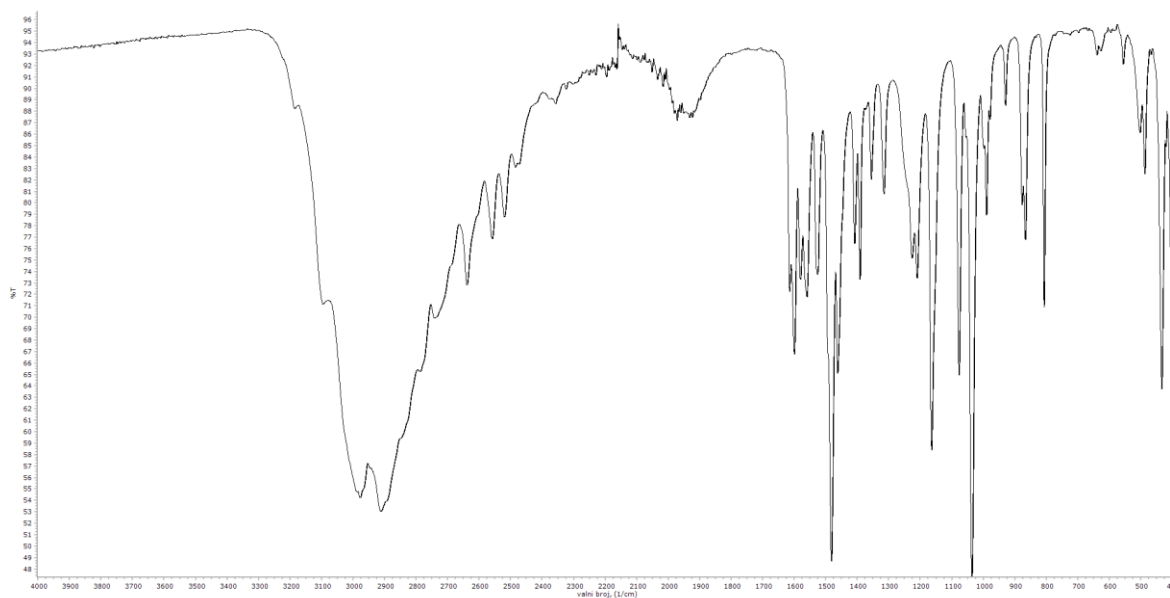
Slika D17. Infracrveni spektar $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ priređenog otopinskom sintezom



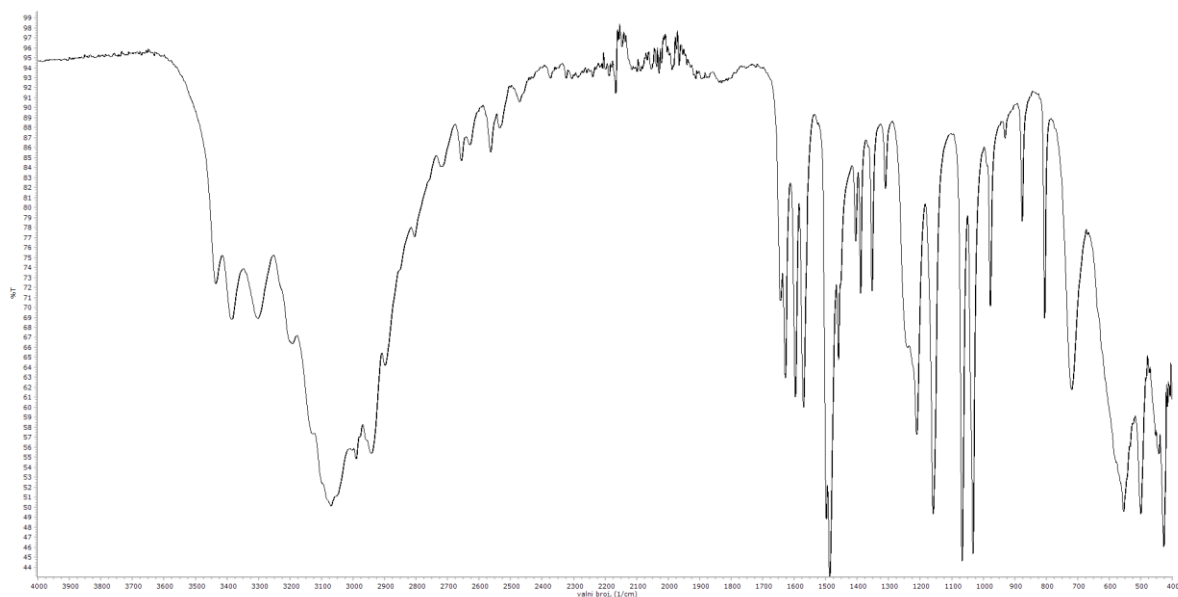
Slika D18. Infracrveni spektar $rac\text{-}1,2\text{-DAP}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ priređenog otopinskom sintezom



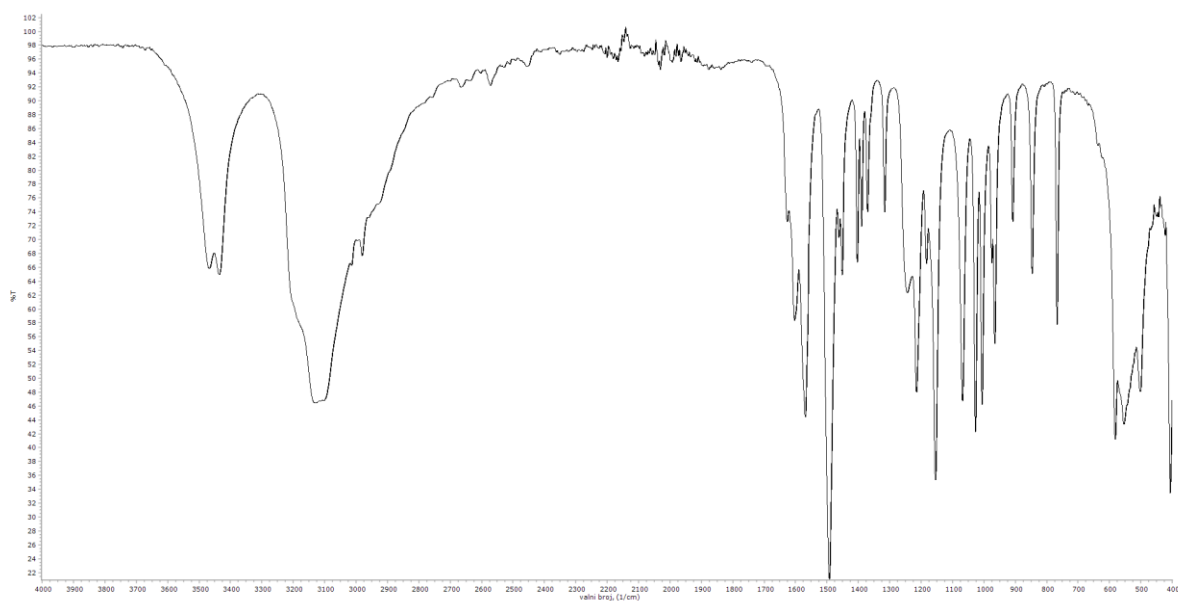
Slika D19. Infracrveni spektar $rac\text{-(DAP)}_4\text{CuCl}_{10}$ priređenih mehanokemijskom sintezom (metoda 1 – crno, metoda 2 - crveno)



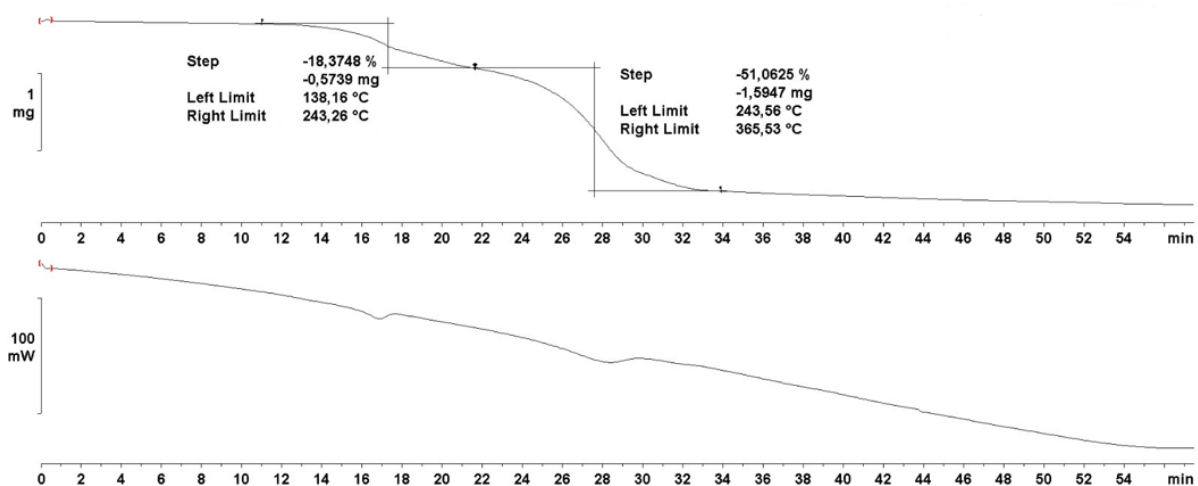
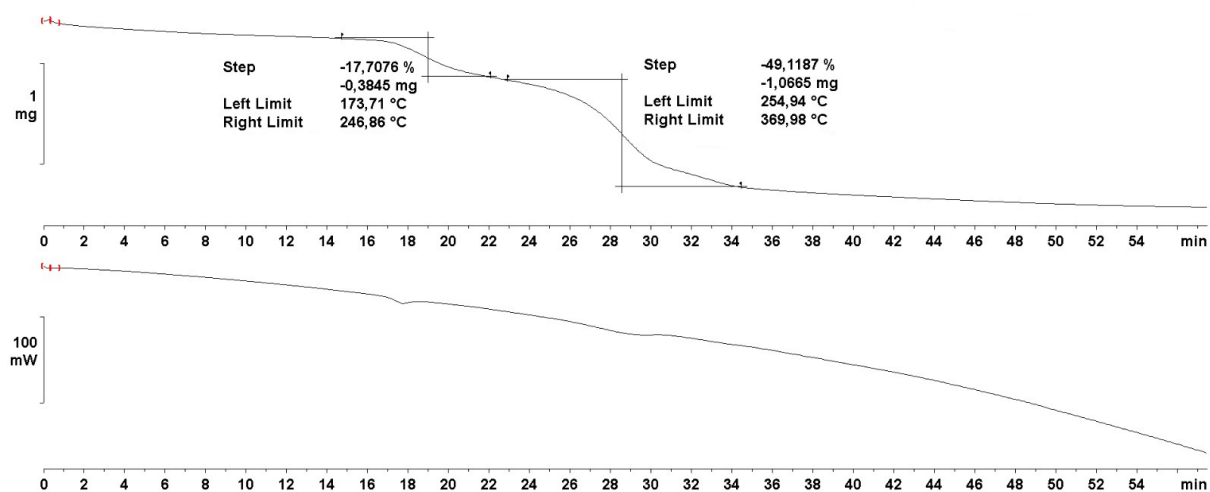
Slika D20. Infracrveni spektar $R\text{-(DAP)}_4\text{CuCl}_{10}$ priređenog mehanokemijskom sintezom

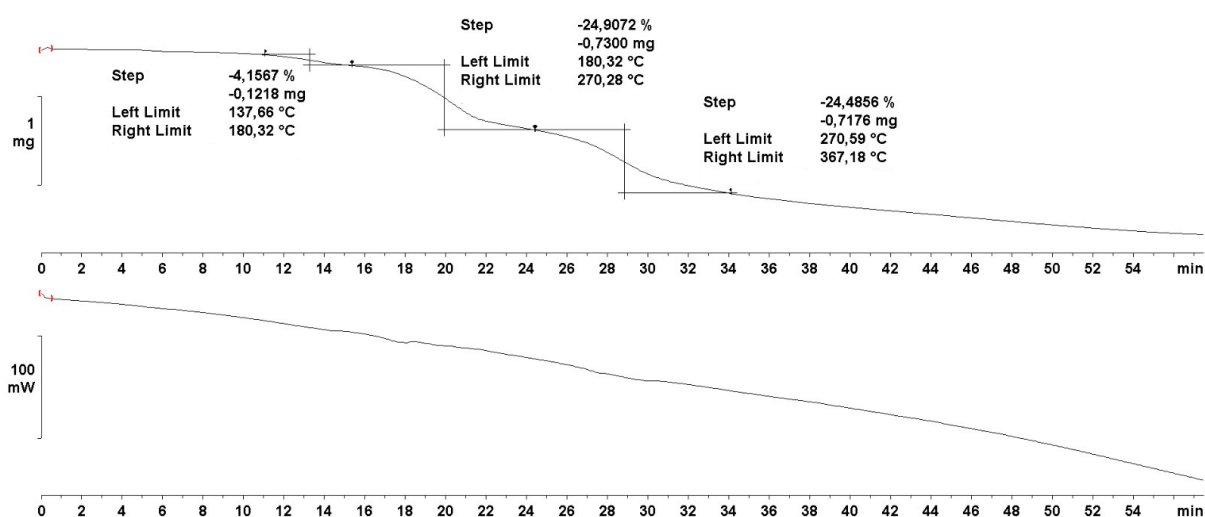


Slika D21. Infracrveni spektar *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ priređenog mehanokemijskom sintezom

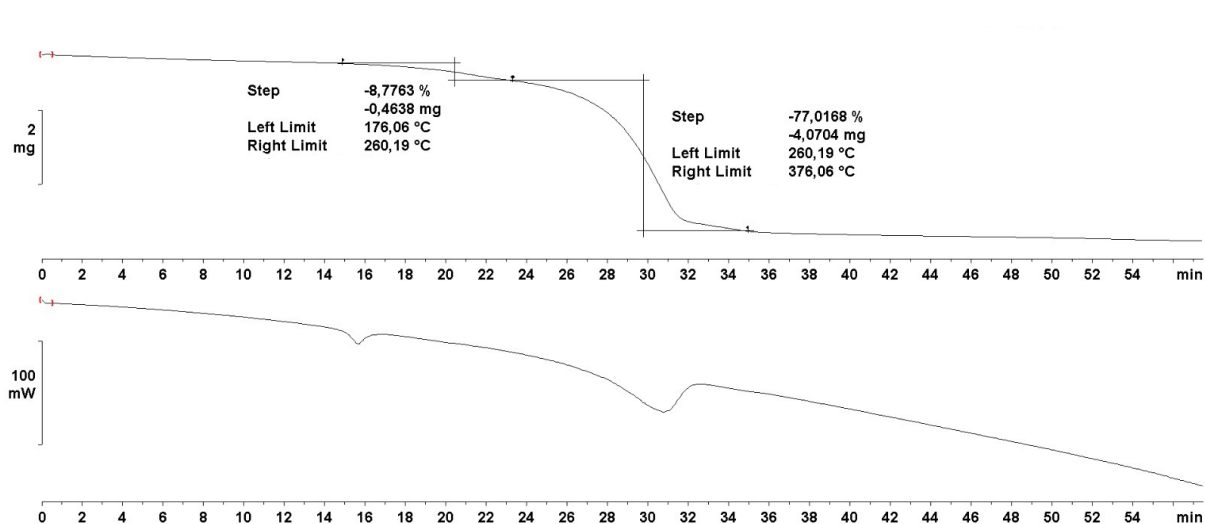


Slika D22. Infracrveni spektar *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O priređenog mehanokemijskom sintezom

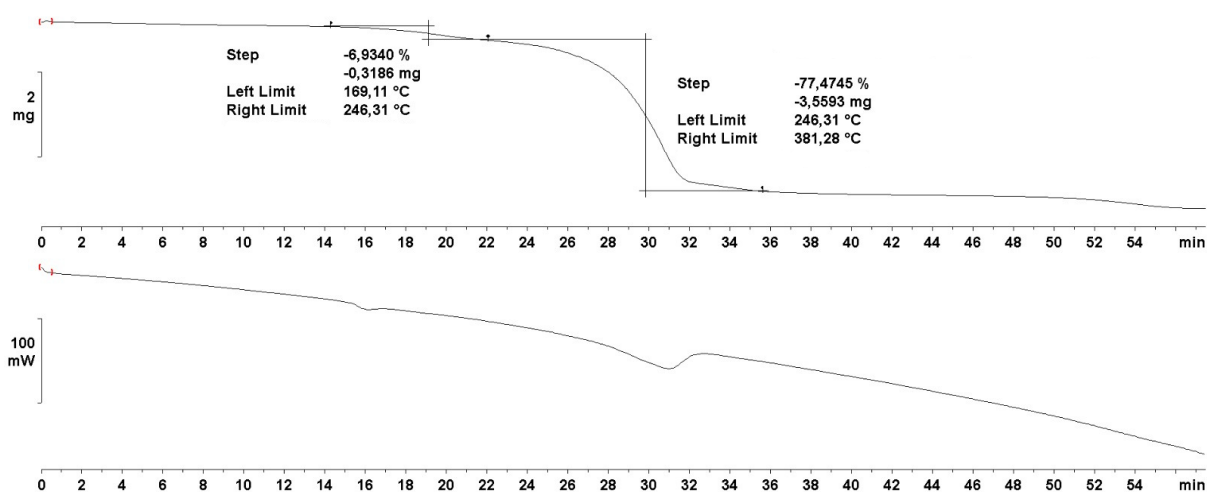
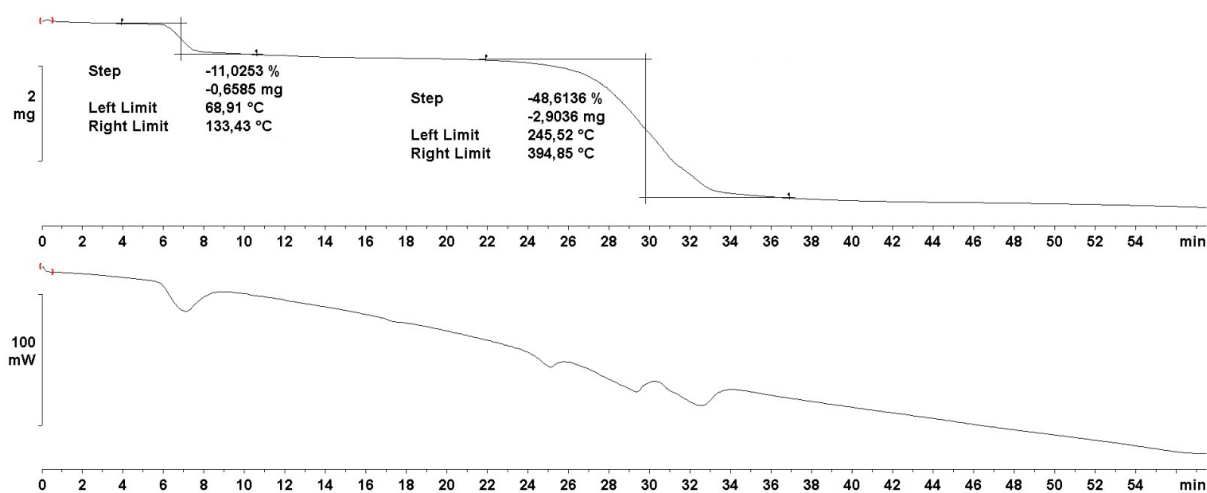
Slika D23. TG i DSC krivulje $(rac-DAP)[CuCl_4]$ Slika D24. TG i DSC krivulje $(R-DAP)[CuCl_4]$

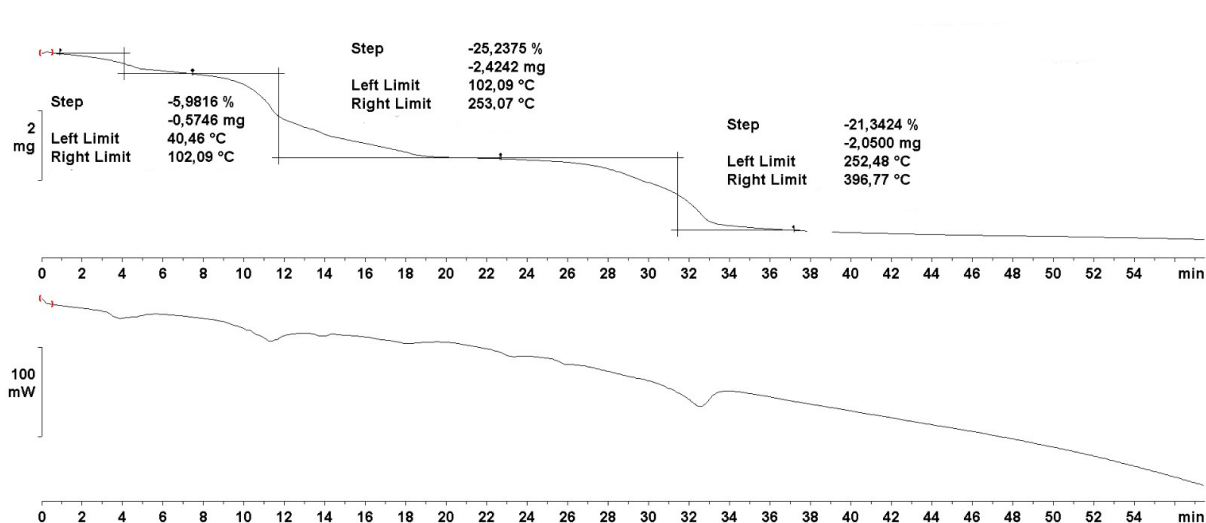


Slika D25. TG i DSC krivulje $rac-(DAP)_3[CuCl_6]_3 \cdot 3H_2O$

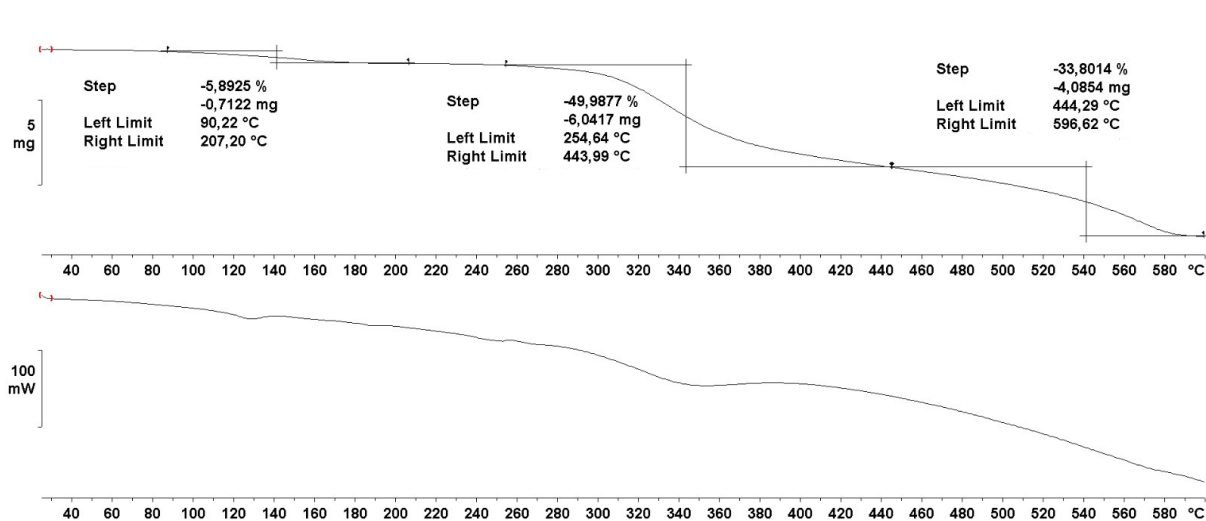


Slika D26. TG i DSC krivulje $rac-(DAP)_4CuCl_{10}$

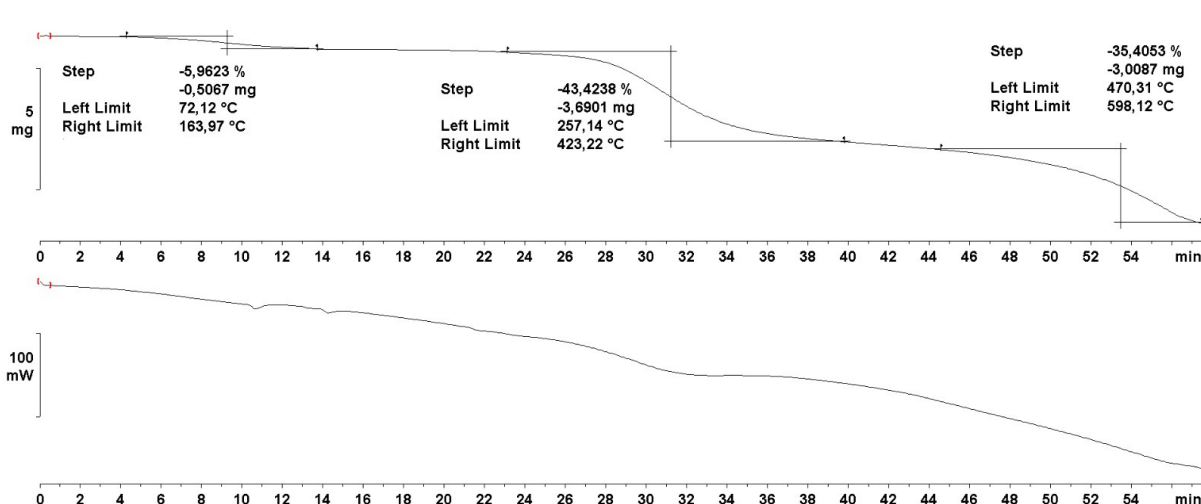
Slika D27. TG i DSC krivulje $R-(DAP)_4CuCl_{10}$ Slika D28. TG i DSC krivulje $rac-(DAP)_2[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]Cl_2$



Slika D29. TG i DSC krivulje $R-(DAP)_2[Mn_2Cl_6(H_2O)_4]Cl_2$



Slika D30. TG i DSC krivulje $rac-(DAP)[ZnCl_4] \cdot H_2O$

Slika D31. TG i DSC krivulje $R-(DAP)[ZnCl_4] \cdot H_2O$ Tablica D1. – Kristalografski podaci za spojeve $(rac-DAP)[CuCl_4]$, $rac-(DAP)_3[CuCl_6]_3 \cdot 3H_2O$ i $rac-(DAP)_4CuCl_{10}$

| Spoj | $(rac-DAP)[CuCl_4]$ | $rac-(DAP)_3[CuCl_6]_3 \cdot 3H_2O$ | $rac-(DAP)_4CuCl_{10}$ |
|------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------|
| M_r | 281,50 | 1301,90 | 545,37 |
| Prostorna grupa | $P2_1/c$ | $P2_1/c$ | $\bar{P}1$ |
| Kristalni sustav | Monoklinski | Monoklinski | Triklinski |
| $a/\text{Å}$ | 16,7044(4) | 17,4913(19) | 7,45588(10) |
| $b/\text{Å}$ | 6,84010(10) | 15,9767(4) | 9,78012(13) |
| $c/\text{Å}$ | 8,3663(2) | 15,6146(7) | 11,4646(2) |
| $V/\text{Å}^3$ | 955,62 | 3982,73 | 807,482 |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 90 | 91,0107(13) |
| $\beta/^\circ$ | 91,462(2) | 114,115(8) | 100,2400(13) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 90 | 100,6212(12) |
| Z | 4 | 4 | 2 |

Tablica D2. Kristalografski podaci za $(R\text{-DAP})[\text{CuCl}_4]$

| | |
|------------------|--------------|
| M_r | 281,50 |
| Prostorna grupa | $P2_12_12_1$ |
| Kristalni sustav | Rompski |
| $a/\text{Å}$ | 7,18360(10) |
| $b/\text{Å}$ | 7,96960(10) |
| $c/\text{Å}$ | 16,0252(2) |
| $V/\text{Å}^3$ | 917,449 |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| Z | 4 |

Tablica D3. Kristalografski podaci za $rac\text{-(DAP)}_2[\text{Mn}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$

| | |
|------------------|--------------|
| M_r | 617,82 |
| Prostorna grupa | $\bar{P}1$ |
| Kristalni sustav | Triklinski |
| $a/\text{Å}$ | 5,93226(11) |
| $b/\text{Å}$ | 9,90153(16) |
| $c/\text{Å}$ | 10,94108(15) |
| $V/\text{Å}^3$ | 598,512 |
| $\alpha/^\circ$ | 72,8922(14) |
| $\beta/^\circ$ | 77,0695(15) |
| $\gamma/^\circ$ | 87,3757(14) |
| Z | 2 |

Tablica D4. Kristalografski podaci za $rac\text{-(DAP)}[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $R\text{-(DAP)}[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

| Spoj | $rac\text{-(DAP)}[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ | $R\text{-(DAP)}[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ |
|------------------|--|--|
| M_r | 301,36 | 301,36 |
| Prostorna grupa | $P2_12_12_1$ | $P2_12_12_1$ |
| Kristalni sustav | Ortorompski | Ortorompski |
| $a/\text{Å}$ | 7,4897(2) | 7,48685(5) |

| | | |
|-----------------|------------|-------------|
| $b/\text{Å}$ | 11,3016(2) | 11,30060(8) |
| $c/\text{Å}$ | 13,4457(3) | 13,43583(9) |
| $V/\text{Å}^3$ | 1138,12 | 1136,75 |
| $\alpha/^\circ$ | 90 | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 90 | 90 |
| $\gamma/^\circ$ | 90 | 90 |
| Z | 4 | 4 |

Tablica D5. Odabrane geometrijski parametri za (*rac*-DAP)[CuCl₄], (Å, °)

| A | B | $d(\text{A-B})/\text{Å}$ | A | B | $d(\text{A-B})/\text{Å}$ |
|-----|------------------|--------------------------|-----|------------------|--------------------------|
| Cu1 | Cl1 ¹ | 2.2823(8) | Cu2 | Cl4 ² | 2.2578(8) |
| Cu1 | Cl1 | 2.2823(8) | Cu2 | Cl4 | 2.2578(8) |
| Cu1 | Cl2 | 2.2850(8) | N2 | C2 | 1.489(5) |
| Cu1 | Cl2 ¹ | 2.2850(8) | N1 | C1 | 1.499(4) |
| Cu2 | Cl3 ² | 2.3089(8) | C1 | C2 | 1.520(6) |
| Cu2 | Cl3 | 2.3089(8) | C1 | C3 | 1.520(6) |

¹1-X,2-Y,1-Z; ²X,-Y,1-Z

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|------------------|-----|------------------|----------|------------------|-----|------------------|----------|
| Cl1 ¹ | Cu1 | Cl1 | 180.0 | Cl4 | Cu2 | Cl3 | 88.68(3) |
| Cl1 ¹ | Cu1 | Cl2 ¹ | 88.52(3) | Cl4 ² | Cu2 | Cl3 | 91.32(3) |
| Cl1 | Cu1 | Cl2 ¹ | 91.48(3) | Cl4 ² | Cu2 | Cl3 ² | 88.68(3) |
| Cl1 ¹ | Cu1 | Cl2 | 91.48(3) | Cl4 | Cu2 | Cl4 ² | 180.0 |
| Cl1 | Cu1 | Cl2 | 88.52(3) | N1 | C1 | C2 | 107.3(3) |
| Cl2 ¹ | Cu1 | Cl2 | 180.0 | N1 | C1 | C3 | 109.0(3) |
| Cl3 | Cu2 | Cl3 ² | 180.0 | C2 | C1 | C3 | 113.2(3) |
| Cl4 | Cu2 | Cl3 ² | 91.32(3) | N2 | C2 | C1 | 111.0(3) |

¹1-X,2-Y,1-Z; ²X,-Y,1-Z

Tablica D6. Geometrija vodikovih veza za (*rac*-DAP)[CuCl₄], (Å, °)

| D-H...A | <i>d</i> (D-H) | <i>d</i> (H...A) | <i>d</i> (D-H...A) | Kut(D-H...A) | Simetrijski operator |
|--------------|----------------|------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| N1-H1A...Cl2 | 0.84(5) | 2.46(5) | 3.288(3) | 168(5) | -x,1/2+y,1/2-z |
| N1-H1B...Cl1 | 0.93(6) | 2.27(6) | 3.170(3) | 162(4) | - |
| N1-H1C...Cl3 | 0.89(5) | 2.62(5) | 3.365(4) | 142(5) | 1-x,1/2+y,1/2-z |
| N2-H2A...Cl2 | 0.88(5) | 2.37(5) | 3.251(4) | 173(4) | 1/2+x,3/2-y,1-z |
| N2-H2B...Cl4 | 0.86(6) | 2.59(5) | 3.325(4) | 145(5) | -1/2+x,3/2-y,1-z |
| N2-H2C...Cl3 | 0.97(5) | 2.62(6) | 3.203(4) | 119(4) | 1/2-x,1-y,1/2+z |
| N2-H2C...Cl1 | 0.97(5) | 2.75(5) | 3.440(4) | 129(4) | -1/2+x,3/2-y,1-z |

Tablica D7. Odabrane geometrijski parametri za *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O (Å, °)

| A | B | <i>d</i> (A-B)/Å | A | B | <i>d</i> (A-B)/Å |
|-----|------|------------------|-----|------|------------------|
| Cu1 | Cl9 | 2.283 (2) | Cu5 | Cl17 | 2.3673 (19) |
| Cu1 | Cl10 | 2.3129 (18) | Cu5 | Cl22 | 2.305 (2) |
| Cu1 | Cl14 | 2.262 (2) | Cu6 | Cl15 | 2.244 (2) |
| Cu1 | Cl21 | 2.256 (2) | Cu6 | Cl17 | 2.367 (2) |
| Cu2 | Cl7 | 2.315 (2) | Cu6 | Cl22 | 2.302 (2) |
| Cu2 | Cl12 | 2.254 (2) | Cu6 | Cl24 | 2.268 (3) |
| Cu2 | Cl13 | 2.247 (2) | N27 | C28 | 1.481 (12) |
| Cu2 | Cl18 | 2.308 (2) | N32 | C33 | 1.470 (10) |
| Cu3 | Cl7 | 2.344 (3) | N36 | C34 | 1.496 (13) |
| Cu3 | Cl18 | 2.301 (2) | N41 | C40 | 1.523 (12) |
| Cu3 | Cl19 | 2.265 (2) | N31 | C29 | 1.467 (10) |
| Cu3 | Cl20 | 2.254 (2) | N38 | C39 | 1.472 (13) |
| Cu4 | Cl9 | 2.305 (2) | C39 | C40 | 1.537 (12) |
| Cu4 | Cl10 | 2.362 (2) | C34 | C33 | 1.501 (10) |
| Cu4 | Cl11 | 2.270 (2) | C34 | C35 | 1.525 (14) |
| Cu4 | Cl23 | 2.253 (2) | C28 | C29 | 1.519 (14) |
| Cu5 | Cl8 | 2.244 (2) | C40 | C42 | 1.501 (11) |
| Cu5 | Cl16 | 2.251 (2) | C29 | C30 | 1.483 (13) |

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|------|-----|------|-------------|------|-----|------|------------|
| Cl9 | Cu1 | Cl10 | 84.40 (8) | Cl16 | Cu5 | Cl17 | 174.95 (9) |
| Cl14 | Cu1 | Cl9 | 90.15 (9) | Cl16 | Cu5 | Cl22 | 90.69 (8) |
| Cl14 | Cu1 | Cl10 | 174.44 (10) | Cl22 | Cu5 | Cl17 | 84.27 (7) |

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|------|-----|------|-------------|------|------|------|-------------|
| Cl21 | Cu1 | Cl9 | 175.11 (9) | Cl15 | Cu6 | Cl17 | 90.93 (8) |
| Cl21 | Cu1 | Cl10 | 91.66 (7) | Cl15 | Cu6 | Cl22 | 169.74 (11) |
| Cl21 | Cu1 | Cl14 | 93.72 (9) | Cl15 | Cu6 | Cl24 | 94.38 (9) |
| Cl12 | Cu2 | Cl7 | 174.97 (10) | Cl22 | Cu6 | Cl17 | 84.35 (8) |
| Cl12 | Cu2 | Cl18 | 91.03 (8) | Cl24 | Cu6 | Cl17 | 174.18 (9) |
| Cl13 | Cu2 | Cl7 | 91.98 (8) | Cl24 | Cu6 | Cl22 | 90.78 (9) |
| Cl13 | Cu2 | Cl12 | 93.01 (9) | Cu2 | Cl7 | Cu3 | 95.52 (8) |
| Cl13 | Cu2 | Cl18 | 175.25 (10) | Cu1 | Cl9 | Cu4 | 97.54 (8) |
| Cl18 | Cu2 | Cl7 | 83.96 (8) | Cu1 | Cl10 | Cu4 | 95.13 (7) |
| Cl18 | Cu3 | Cl7 | 83.46 (8) | Cu5 | Cl17 | Cu6 | 93.90 (7) |
| Cl19 | Cu3 | Cl7 | 92.61 (9) | Cu3 | Cl18 | Cu2 | 96.89 (8) |
| Cl19 | Cu3 | Cl18 | 169.82 (11) | Cu6 | Cl22 | Cu5 | 97.34 (8) |
| Cl20 | Cu3 | Cl7 | 172.54 (10) | N38 | C39 | C40 | 110.8 (8) |
| Cl20 | Cu3 | Cl18 | 90.39 (9) | N36 | C34 | C33 | 107.8 (7) |
| Cl20 | Cu3 | Cl19 | 94.14 (9) | N36 | C34 | C35 | 107.4 (8) |
| Cl9 | Cu4 | Cl10 | 82.83 (7) | C33 | C34 | C35 | 114.1 (8) |
| Cl11 | Cu4 | Cl9 | 169.07 (11) | N27 | C28 | C29 | 115.4 (6) |
| Cl11 | Cu4 | Cl10 | 91.85 (8) | N41 | C40 | C39 | 104.6 (6) |
| Cl23 | Cu4 | Cl9 | 91.16 (9) | C42 | C40 | N41 | 108.2 (9) |
| Cl23 | Cu4 | Cl10 | 172.92 (9) | C42 | C40 | C39 | 116.5 (8) |
| Cl23 | Cu4 | Cl11 | 94.70 (10) | N31 | C29 | C28 | 109.3 (7) |
| Cl8 | Cu5 | Cl16 | 93.83 (8) | N31 | C29 | C30 | 111.5 (8) |
| Cl8 | Cu5 | Cl17 | 91.19 (8) | C30 | C29 | C28 | 113.2 (8) |
| Cl8 | Cu5 | Cl22 | 174.29 (10) | N32 | C33 | C34 | 111.9 (6) |

Tablica D8. Geometrija vodikovih veza za *rac*-(DAP)₃[CuCl₆]₃·3H₂O (Å, °)

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | Kut(D-H...A) | Simetrijski operator |
|-----------------|--------|----------|------------|--------------|----------------------|
| O26-H26A...Cl20 | 0,85 | 2,66 | 3,296(8) | 132 | 1-4,1/2+y,3/2-z |
| O26-H26B...Cl21 | 0,85 | 2,50 | 3,190(7) | 139 | 1-x,1/2+y,3/2-z |
| N27-H27A...Cl15 | 0,89 | 2,34 | 3,182(8) | 157 | -x,1/2+y,3/2-z |
| N27-H27B...Cl19 | 0,89 | 2,47 | 3,268(7) | 150 | x,3/2-y,1/2+z |
| N27-H27C...O37 | 0,89 | 2,01 | 2,782(10) | 144 | - |
| N31-H31A...Cl14 | 0,89 | 2,59 | 3,398(8) | 151 | - |
| N31-H31B...O26 | 0,89 | 2,51 | 3,109(12) | 125 | - |
| N31-H31B...Cl23 | 0,89 | 2,57 | 3,295(7) | 139 | x,3/2-y,-1/2+z |

| | | | | | |
|-----------------|------|------|-----------|-----|-----------------|
| N31–H31C···Cl16 | 0,89 | 2,37 | 3,238(8) | 164 | - |
| N32–H32A···Cl11 | 0,89 | 2,38 | 3,188(8) | 150 | 1-x,1/2+y,3/2-z |
| N32–H32B···Cl15 | 0,89 | 2,46 | 3,324(7) | 164 | - |
| N32–H32C···O25 | 0,89 | 1,94 | 2,796(10) | 160 | - |
| O37–H37A···Cl23 | 0,85 | 2,56 | 3,321(8) | 150 | - |
| O37–H37B···Cl13 | 0,85 | 2,49 | 3,171(8) | 138 | - |
| N38–H38A···C119 | 0,89 | 2,46 | 3,153(11) | 134 | - |
| N38–H38A···C121 | 0,89 | 2,77 | 3,407(10) | 130 | - |
| N38–H38B···O26 | 0,89 | 1,91 | 2,795(12) | 172 | - |
| N38–H38C···C111 | 0,89 | 2,44 | 3,322(10) | 173 | 1-x,1-y,2-z |
| N41–H41A···C114 | 0,89 | 2,53 | 3,282(10) | 142 | X,3/2-y,-1/2+z |
| N41–H41C···O25 | 0,89 | 2,51 | 3,063(13) | 121 | - |
| N41–H41C···C112 | 0,89 | 2,55 | 3,374(10) | 155 | 1-x,1/2+y,3/2-z |
| C35–H35B···N232 | 0,96 | 2,59 | 2,917(15) | 100 | |
| C39–H39A···C112 | 0,97 | 2,82 | 3,670(10) | 147 | 1-x,1/2+y,3/2-z |

Tablica D9. Odabrane geometrijski parametri za *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ (Å, °)

| A | B | <i>d</i> (A–B)/Å | A | B | <i>d</i> (A–B)/Å |
|-----|------------------|------------------|----|----|------------------|
| Cu1 | Cl1 ¹ | 2.2634 (3) | C2 | N2 | 1.4785 (19) |
| Cu1 | Cl1 | 2.2635 (3) | N1 | C1 | 1.493 (2) |
| Cu1 | Cl2 | 2.3516 (3) | N3 | C4 | 1.500 (2) |
| Cu1 | Cl2 ¹ | 2.3516 (3) | C1 | C3 | 1.511 (2) |
| N4 | C5 | 1.483 (2) | C4 | C6 | 1.515 (2) |
| C2 | C1 | 1.519 (2) | C4 | C5 | 1.516 (2) |

¹1-x,-y,-z

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|------------------|-----|------------------|-------------|----|----|----|-------------|
| Cl1 ¹ | Cu1 | Cl1 | 180.0 | N1 | C1 | C2 | 105.95 (13) |
| Cl1 | Cu1 | Cl2 ¹ | 90.625 (12) | N1 | C1 | C3 | 109.85 (14) |
| Cl1 ¹ | Cu1 | Cl2 | 90.625 (12) | C3 | C1 | C2 | 114.16 (14) |
| Cl1 ¹ | Cu1 | Cl2 ¹ | 89.376 (12) | N3 | C4 | C6 | 107.90 (15) |
| Cl1 | Cu1 | Cl2 | 89.374 (12) | N3 | C4 | C5 | 112.01 (13) |
| Cl2 ¹ | Cu1 | Cl2 | 180.0 | C6 | C4 | C5 | 110.34 (15) |
| N2 | C2 | C1 | 112.05 (13) | N4 | C5 | C4 | 114.99 (13) |

¹1-x,-y,-z

Tablica D10. Geometrija vodikovih veza za *rac*-(DAP)₄CuCl₁₀ (Å, °)

| D-H...A | <i>d</i> (D-H) | <i>d</i> (H...A) | <i>d</i> (D-H...A) | Kut(D-H...A) | Simetrijski operator |
|--------------|----------------|------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| N1-H1A...Cl3 | 0,89 | 2,30 | 3,1814(15) | 169 | -x,-y,-1-z |
| N1-H1B...Cl3 | 0,89 | 2,29 | 3,1681(15) | 170 | -1+x,y,z |
| N1-H1C...Cl4 | 0,89 | 2,72 | 3,2647(15) | 120 | -1+x,y,z |
| N1-H1C...Cl2 | 0,89 | 2,62 | 3,2927(15) | 133 | -x,-y,-z |
| N2-H2C...Cl3 | 0,89 | 2,28 | 3,1449(13) | 165 | - |
| N2-H2D...Cl4 | 0,89 | 2,52 | 3,2547(15) | 141 | - |
| N2-H2D...Cl2 | 0,89 | 2,71 | 3,2782(13) | 123 | 1-x,-y,-z |
| N2-H2E...Cl5 | 0,89 | 2,30 | 3,1853(14) | 173 | x,1+y,z |
| N3-H3A...Cl4 | 0,89 | 2,41 | 3,2510(14) | 157 | -1+x,y,z |
| N3-H3B...Cl1 | 0,89 | 2,79 | 3,2523(14) | 114 | -x,-y,-z |
| N3-H3B...Cl5 | 0,89 | 2,55 | 2,2828(15) | 141 | -x,-1-y,-z |
| N3-H3C...Cl5 | 0,89 | 2,38 | 3,2605(14) | 169 | -1+x,y,z |
| N4-H4A...Cl4 | 0,89 | 2,33 | 3,1893(14) | 162 | - |
| N4-H4B...Cl5 | 0,89 | 2,47 | 3,2349(14) | 145 | - |
| N4-H4C...Cl1 | 0,89 | 2,49 | 3,2642(14) | 146 | -x,-y,-z |
| C2-H4A...Cl1 | 0,97 | 2,78 | 3,7104(16) | 162 | -x,-y,-z |

Tablica D11. Odabrane geometrijski parametri za *rac*-DAP][CuCl₄], (Å, °)

| A | B | <i>d</i> (A-B)/Å | A | B | <i>d</i> (A-B)/Å |
|-----|-----|------------------|----|----|------------------|
| Cu1 | Cl2 | 2.3192 (10) | N1 | C1 | 1.497 (4) |
| Cu1 | Cl3 | 2.2590 (9) | N2 | C2 | 1.489 (5) |
| Cu1 | Cl1 | 2.2705 (8) | C2 | C1 | 1.518 (5) |
| Cu1 | Cl4 | 2.2974 (10) | C1 | C3 | 1.508 (5) |

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|-----|-----|-----|------------|-----|-----|-----|------------|
| Cl3 | Cu1 | Cl2 | 91.32 (3) | Cl4 | Cu1 | Cl2 | 170.90 (4) |
| Cl3 | Cu1 | Cl1 | 175.66 (4) | N2 | C2 | C1 | 111.1 (3) |
| Cl3 | Cu1 | Cl4 | 90.48 (3) | N1 | C1 | C2 | 108.0 (3) |
| Cl1 | Cu1 | Cl2 | 89.59 (3) | N1 | C1 | C3 | 109.2 (3) |
| Cl1 | Cu1 | Cl4 | 89.28 (3) | C3 | C1 | C2 | 113.6 (3) |

Tablica D12. Geometrija vodikovih veza za (*rac*-DAP)[CuCl₄], (Å, °)

| D-H...A | <i>d</i> (D-H) | <i>d</i> (H...A) | <i>d</i> (D-H...A) | Kut(D-H...A) | Simetrijski operator |
|--------------|----------------|------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| N1-H1A...Cl2 | 0,84(5) | 2,46(5) | 3,288(3) | 168(5) | -x,1/2+y,1/2-z |
| N1-H1B...Cl1 | 0,93(6) | 2,27(6) | 3,170(3) | 162(4) | - |
| N1-H1C...Cl3 | 0,89(5) | 2,62(5) | 3,365(4) | 142(5) | 1-x,1/2+y,1/2-z |
| N2-H2A...Cl2 | 0,88(5) | 2,37(5) | 3,251(4) | 173(4) | 1/2+x,3/2-y,1-z |
| N2-H2B...Cl4 | 0,86(6) | 2,59(5) | 3,325(4) | 145(5) | -1/2+x,3/2-y,1-z |
| N2-H2C...Cl3 | 0,97(5) | 2,62(6) | 3,203(4) | 119(4) | 1/2-x,1-y,1/2+z |
| N2-H2C...Cl1 | 0,97(5) | 2,75(5) | 3,440(4) | 129(4) | -1/2+x,3/2-y,1-z |

Tablica D13. Odabrane geometrijski parametri za *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ (Å, °)

| A | B | <i>d</i> (A-B)/Å | A | B | <i>d</i> (A-B)/Å |
|-----|------------------|------------------|-----|----|------------------|
| Mn1 | Cl3 | 2.5410 (5) | Mn1 | O1 | 2.1678 (16) |
| Mn1 | Cl3 ¹ | 2.5697 (5) | N1 | C1 | 1.494 (2) |
| Mn1 | Cl2 | 2.4763 (5) | N2 | C2 | 1.484 (3) |
| Mn1 | Cl1 | 2.5667 (5) | C1 | C2 | 1.521 (3) |
| Mn1 | O2 | 2.2238 (15) | C1 | C3 | 1.516 (3) |

¹1-x,1-y,1-z

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|-----|-----|------------------|--------------|-----|-----|------------------|-------------|
| Cl3 | Mn1 | Cl3 ¹ | 85.089 (17) | O1 | Mn1 | Cl3 | 90.11 (5) |
| Cl3 | Mn1 | Cl1 | 90.608 (17) | O1 | Mn1 | Cl3 ¹ | 91.54 (5) |
| Cl2 | Mn1 | Cl3 | 175.447 (19) | O1 | Mn1 | Cl2 | 91.82 (5) |
| Cl2 | Mn1 | Cl3 ¹ | 90.736 (17) | O1 | Mn1 | Cl1 | 89.07 (5) |
| Cl2 | Mn1 | Cl1 | 93.545 (18) | O1 | Mn1 | O2 | 178.39 (6) |
| Cl1 | Mn1 | Cl3 ¹ | 175.653 (18) | Mn1 | Cl3 | Mn1 ¹ | 94.911 (17) |
| O2 | Mn1 | Cl3 | 89.31 (4) | N1 | C1 | C2 | 107.12 (15) |
| O2 | Mn1 | Cl3 ¹ | 89.91 (4) | N1 | C1 | C3 | 109.02 (16) |
| O2 | Mn1 | Cl2 | 88.86 (4) | C3 | C1 | C2 | 114.30 (17) |
| O2 | Mn1 | Cl1 | 89.43 (4) | N2 | C2 | C1 | 111.22 (16) |

¹1-x,1-y,1-z

Tablica D14. Geometrija vodikovih veza za *rac*-(DAP)₂[Mn₂Cl₆(H₂O)₄]Cl₂ (Å, °)

| D-H...A | <i>d</i> (D-H) | <i>d</i> (H...A) | <i>d</i> (D-H...A) | Kut(D-H...A) | Simetrijski operator |
|--------------|----------------|------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| N1-H1A...C11 | 0,89 | 2,42 | 3,3006(18) | 171 | 1-x,1-y,-z |
| N1-H1B...C12 | 0,89 | 2,61 | 3,2887(19) | 134 | - |
| N1-H1B...O2 | 0,89 | 2,27 | 3,002(2) | 140 | - |
| N1-H1C...C12 | 0,89 | 2,44 | 3,2190(19) | 147 | 1-x,1-y,-z |
| N1-H1C...C12 | 0,89 | 2,74 | 3,2070(18) | 114 | 1-x,1-y,-z |
| O1-H1D...C14 | 0,85 | 2,31 | 3,125(2) | 160 | 1-x,1-y,1-z |
| N2-H2A...C11 | 0,89 | 2,46 | 3,3454(19) | 174 | x,-1+y,z |
| N2-H2B...C14 | 0,89 | 2,42 | 3,2270(19) | 150 | -x,-y,1-z |
| N2-H2C...C14 | 0,89 | 2,32 | 3,1786(19) | 161 | 1-x,-y,1-z |
| O2-H2F...C14 | 0,85 | 2,30 | 3,1190(17) | 162 | - |
| O2-H2G...N1 | 0,85 | 2,16 | 3,002(2) | 168 | - |

Tablica D15. Odabrani geometrijski parametri za *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O (Å, °)

| A | B | <i>d</i> (A-B)/Å | A | B | <i>d</i> (A-B)/Å |
|------|-----|------------------|----|----|------------------|
| Zn01 | Cl2 | 2.3066 (12) | N1 | C1 | 1.500 (6) |
| Zn01 | Cl3 | 2.2664 (12) | N2 | C2 | 1.492 (7) |
| Zn01 | Cl1 | 2.2562 (12) | C3 | C1 | 1.511 (7) |
| Zn01 | Cl4 | 2.2732 (13) | C1 | C2 | 1.512 (7) |

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|-----|------|-----|------------|-----|------|-----|------------|
| Cl3 | Zn01 | Cl2 | 108.75 (5) | Cl4 | Zn01 | Cl2 | 106.97 (5) |
| Cl3 | Zn01 | Cl4 | 108.73 (5) | N1 | C1 | C3 | 110.2 (4) |
| Cl1 | Zn01 | Cl2 | 105.34 (5) | N1 | C1 | C2 | 110.6 (4) |
| Cl1 | Zn01 | Cl3 | 111.19 (5) | C3 | C1 | C2 | 115.4 (4) |
| Cl1 | Zn01 | Cl4 | 115.56 (5) | N2 | C2 | C1 | 114.3 (4) |

Tablica D16. Geometrija vodikovih veza za *rac*-(DAP)[ZnCl₄]·H₂O (Å, °)

| D-H...A | <i>d</i> (D-H) | <i>d</i> (H...A) | <i>d</i> (D-H...A) | Kut(D-H...A) | Simetrijski operator |
|--------------|----------------|------------------|--------------------|--------------|----------------------|
| N1-H1A...O1 | 0,89 | 2,00 | 2864(6) | 163 | - |
| N1-H1B...C11 | 0,89 | 2,60 | 3,307(5) | 137 | - |

| | | | | | |
|--------------|------|------|----------|-----|------------------|
| N1–H1B···Cl2 | 0,89 | 2,69 | 3,312(5) | 128 | -1+x,y,z |
| N1–H1C···Cl4 | 0,89 | 2,63 | 3,352(5) | 139 | -1+x,y,z |
| N1–H1C···Cl4 | 0,89 | 2,81 | 3,293(4) | 115 | -1/2+x,3/2-y,1-z |
| O1–H1D···Cl4 | 0,85 | 2,41 | 3,238(5) | 166 | - |
| O1–H1E···Cl3 | 0,89 | 2,44 | 3,283(5) | 172 | 3/2-x,1-y,-1/2+z |
| N2–H2A···Cl2 | 0,89 | 2,45 | 3,262(5) | 152 | 3/2-x,1-y,-1/2+z |
| N2–H2B···O1 | 0,89 | 2,19 | 2,937(7) | 141 | - |
| N2–H2B···Cl3 | 0,89 | 2,80 | 3,349(4) | 122 | -1/2+x,3/2-y,1-z |
| N2–H2C···Cl1 | 0,89 | 2,82 | 3,333(5) | 118 | 1-x,1/2+y,1/2-z |
| N2–H2C···Cl2 | 0,89 | 2,45 | 3,278(5) | 155 | 1-x,1/2+y,1/2-z |

Tablica D17. Odabrane geometrijski parametri za $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Å, °)

| A | B | $d(\text{A-B})/\text{Å}$ | A | B | $d(\text{A-B})/\text{Å}$ |
|-----|-----|--------------------------|----|----|--------------------------|
| Zn1 | Cl2 | 2.3066 (5) | N1 | C1 | 1.499 (2) |
| Zn1 | Cl1 | 2.2722 (6) | N2 | C2 | 1.485 (3) |
| Zn1 | Cl4 | 2.2657 (5) | C1 | C2 | 1.514 (3) |
| Zn1 | Cl3 | 2.2570 (5) | C1 | C3 | 1.510 (3) |

| A | B | C | kut/° | A | B | C | kut/° |
|-----|-----|-----|------------|-----|-----|-----|-------------|
| Cl1 | Zn1 | Cl2 | 107.21 (2) | Cl3 | Zn1 | Cl4 | 111.19 (2) |
| Cl4 | Zn1 | Cl2 | 108.76 (2) | N1 | C1 | C2 | 110.56 (16) |
| Cl4 | Zn1 | Cl1 | 108.76 (2) | N1 | C1 | C3 | 110.11 (17) |
| Cl3 | Zn1 | Cl2 | 105.31 (2) | C3 | C1 | C2 | 115.28 (17) |
| Cl3 | Zn1 | Cl1 | 115.32 (2) | N2 | C2 | C1 | 114.39 (17) |

Tablica D18. Geometrija vodikovih veza za $R\text{-(DAP)[ZnCl}_4\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Å, °)

| D–H···A | $d(\text{D–H})$ | $d(\text{H}\cdots\text{A})$ | $d(\text{D–H}\cdots\text{A})$ | Kut(D–H···A) | Simetrijski operator |
|--------------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------|----------------------|
| N1–H1A···O1 | 0,89 | 2,00 | 2,867(3) | 165 | - |
| N1–H1B···Cl2 | 0,89 | 2,67 | 3,3128(19) | 130 | 1+x,y,z |
| N1–H1B···Cl3 | 0,89 | 2,63 | 3,308(2) | 134 | - |
| N1–H1C···Cl1 | 0,89 | 2,64 | 3,344(2) | 137 | 1+x,y,z |
| N1–H1C···Cl1 | 0,89 | 2,81 | 3,2937(18) | 115 | 1/2+x,3/2-y,1-z |
| O1–H1D···Cl4 | 0,85 | 2,44 | 3,282(2) | 172 | 1/2-x,1-y,1/2+z |

| | | | | | |
|--------------|------|------|----------|-----|---------------------|
| O1-H1E...C11 | 0,85 | 2,44 | 3,243(2) | 158 | - |
| N2-H2A...O1 | 0,89 | 2,15 | 2,940(3) | 148 | - |
| N2-H2B...C12 | 0,89 | 2,46 | 3,274(2) | 153 | $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ |
| N2-H2B...C13 | 0,89 | 2,81 | 3,341(2) | 120 | $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ |
| N2-H2C...C12 | 0,89 | 2,45 | 3,259(2) | 152 | $1/2-x, 1-y, 1/2+z$ |

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Dorja Baričević

Datum rođenja: 29. listopada 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2002.–2010. OŠ Frana Krste Frankopana, Zagreb

2010.–2014. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2014.–2021. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu

2021. – 2024. Diplomski studij kemije, Organska i anorganska kemija

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

2021. WISe